Biblioteca di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali
(COLLEZIONE PARAVIA)

Dott. GIOVANNI SALOMONE

NOZIONI
DI
CHIMICA GENERALE

LIV V

TERZA EDIZIONE RIVEDUTA ED AMPLIATA
CON 30 FIGURE

G. B. PARAVIA & C.
TORINO-MILANO-FIRENZE-ROMA-NAPOLI-PALERMO

(C. c.) VI 1920.

NOZIONI
DI CHIMICA GENERALE

Dott. GIOVANNI SALOMONE

NOZIONI
DI
CHIMICA GENERALE

Terza edizione riveduta ed ampliata

con 30 figure

G. B. PARAVIA & C.

TORINO-MILANO-FIRENZE-ROMA-NAPOLI-PALERMO

Proprietà Letteraria

SALUZZO 1920 - STABILIMENTO TIPOGRAFICO FRATELLI LOBETTI-BODONI

INDICE

PREFAZIONE . . . . . *Pag.* 9
La Storia della Chimica . . . . . » 11-15

PARTE PRIMA.

CAPITOLO I. - **Le trasformazioni della materia** . » 17-34
Materia e sostanze - Fenomeni fisici e chimici - Miscela, combinazione e decomposizione - Sostanze semplici e sostanze composte - Costituzione atomica e molecolare della materia - Condizioni in cui si compie la combinazione chimica - Legge della conservazione del peso - Simboli, formole, equazioni chimiche - Leggi delle proporzioni costanti e delle proporzioni multiple - Problemi stechiometrici.

CAPITOLO II. - **La determinazione dei pesi molecolari ed atomici** . . . . . *Pag.* 36-67
Gli stati di aggregazione - Cambiamenti di stato fisico - Teoria cinetica dei gas - Diffusione dei gas e vapori - Legge dei volumi di Gay-Lussac - Ipotesi di Avogadro - Dissociazione termica - Pressione osmotica - Criometria - Ebulliometria - Dissociazione elettrolitica delle soluzioni - Valenza degli elementi - Acidi, basi e sali - Termochimica - Determinazione dei pesi atomici - Legge di Dulong e Petit - Legge dell'isomorfismo - Classificazione degli elementi - Partizione della Chimica.

PARTE SECONDA.

CAPITOLO III. - **Idrogeno** . . . . . *Pag.* 68-72

CAPITOLO IV. - **Metalloidi - Ossigeno** . . . . . » 73-82
Ossigeno comune - Ozono - Composti ossigenati dell'idrogeno.

CAPITOLO V - **Gruppo degli alogeni** . . . . . *Pag.* 82-95
Fluoro - Acido fluoridrico - *Cloro* - Acido cloridrico - Composti ossigenati del cloro - *Bromo* - Combinazioni del bromo - *Iodo* - Combinazioni del iodo.

CAPITOLO VI - **Gruppo dell' ossigeno** . . . . *Pag.* 95-112
Zolfo - Composti idrogenati - Composti dello zolfo con gli alogeni - Composti ossigenati dello zolfo - *Selenio e Tellurio.*

CAPITOLO VII - **Gruppo dell' azoto** . . . . . *Pag.* 112-135
Azoto - Aria atmosferica - Combinazioni idrogenate - Combinazioni alogeniche - Combinazioni ossigenate - *Fosforo* - Combinazioni idrogenate - Combinazioni alogeniche - Combinazioni ossigenate - Combinazioni solforate - *Arsenico* - Combinazioni con l' idrogeno - Combinazioni alogeniche - Combinazioni ossigenate - Combinazioni con lo zolfo - *Antimonio* - Combinazioni idrogenate e alogeniche - Composti ossigenati - Combinazioni solforate.

CAPITOLO VIII - **Boro** . . . . . *Pag.* 135-137

CAPITOLO IX - **Gruppo del carbonio** . . . . . » 137-149
Carbonio - Combinazioni del carbonio - La combustione - *Silicio.*

CAPITOLO X - **Metalli - Generalità** . . . . . *Pag.* 150-158
Definizioni - Metallurgia - Proprietà generali dei composti metallici - Dissociazione elettrolitica dei sali - Classificazione dei metalli.

CAPITOLO XI - **Gruppo dei metalli alcalini** . . *Pag.* 158-167
Litio - Potassio - Sodio - Ammonio.

CAPITOLO XII - **Gruppo del rame** . . . . . *Pag.* 167-171
Rame - Argento - Oro.

CAPITOLO XIII - **Gruppo dei metalli alcalino-terrosi** . . . . . *Pag.* 172-177
Calcio - Stronzio - Bario.

CAPITOLO XIV - **Gruppo del magnesio** . . . . *Pag.* 178-182
Magnesio - Zinco - Cadmio - Mercurio.

CAPITOLO XV - **Alluminio e terre rare.** . . . » 183-186
Alluminio - Elementi delle terre rare.

CAPITOLO XVI - **Bismuto** . . . . . » 186

CAPITOLO XVII - **Gruppo dello stagno.** . . . » 187-190
Stagno - Piombo.

CAPITOLO XVIII - **Gruppo del cromo** . . . . » 191-193
Cromo - Molibdeno e Tungsteno.

CAPITOLO XIX - **Gruppo del ferro** . . . . . » 193-202
Manganese - Ferro - Nichel - Cobalto.

CAPITOLO XX - **Gruppo del platino** . . . . . » 203
Platino.

CAPITOLO XXI - **Elementi inattivi** . . . . . » 204-205

CAPITOLO XXII - **Elementi radioattivi** . . . » 205-211
Radioattività - Serie dell'uranio - Serie del torio - Serie dell'attinio - Costituzione elettronica della materia.

PARTE TERZA.

CAPITOLO XXIII - **Chimica organica - Generalità** » 212-217
Analisi elementare - Struttura dei composti organici - Nomenclatura dei composti organici - Classificazione dei composti organici.

CAPITOLO XXIV - **Serie grassa** . . . . . » 218-248
Idrocarburi - Idrocarburi saturi - Idrocarburi non saturi etilenici - Idrocarburi non saturi acetilenici - Derivati alogenici

degli idrocarburi - *Alcoli* - Alcoli monovalenti - Alcoli bivalenti - Alcoli trivalenti - Alcoli polivalenti - Tioalcoli - Aldeidi - Chetoni - *Composti alcolaldeidici e alcolchetonici.* Esosi - Esabiosi - Esatriosi - Poliosi - Chetoaldeidi - Eteri alcolici - Tioeteri - Amine - Idrazine e idrossilamine - Fosfine, arsine e composti organometallici - *Acidi.* Acidi monobasici - Acidi bibasici - Ossiacidi - Acidi aldeidici e chetonici - Tioacidi - Amidi - Amidoacidi - Cloruri acidi - Anidridi - Esteri o eteri composti - *Derivati del cianogeno.* Acido cianidrico - Acido cianico e solfocianico - *Derivati dell'acido carbonico* - Derivati dell'acido tiocarbonico.

CAPITOLO XXV - **Composti isociclici** . . . . *Pag.* 248-256

Derivati del benzene. Idrocarburi aromatici - Derivati alogenici, solfonici e nitrici degli idrocarburi - Aminoderivati - Azocomposti - Idrazine - Fenoli - Derivati dei fenoli - Alcol, aldeidi, chetoni e acidi aromatici - Ossiacidi - Terpeni e canfore - *Nuclei benzenici condensati.*

CAPITOLO XXVI - **Composti eterociclici** . . . » 257-258

CAPITOLO XXVII - **Sostanze non classificate** . » 258-260

Alcaloidi - Glucosidi - Resine - Proteine.

PREFAZIONE

Una più lunga esperienza mi ha permesso di portare alla precedente edizione parecchie sostanziali modificazioni, le quali spero renderanno questo Trattato elementare più rispondente alle finalità dell'insegnamento e alle condizioni speciali in cui esso deve svolgersi nelle scuole secondarie, ove la giovinezza dell'allievo e il numero limitato delle ore di insegnamento esigono che l'insegnante si occupi soltanto delle nozioni più essenziali.

È stata sviluppata maggiormente e meglio coordinata la parte descrittiva delle leggi fondamentali della Chimica, tenendo conto dell'indirizzo più razionale a cui si informa l'insegnamento odierno e sono stati ricordati i processi introdotti recentemente nella tecnica per la preparazione dei principali prodotti chimici. Ho tralasciato la descrizione dettagliata delle esperienze dimostrative — che saranno invece la base dell'insegnamento orale — perchè molto sovente, per le esigenze di laboratorio, l'insegnante è obbligato a improvvisare apparecchi e modificare le esperienze in modo che raramente esse potrebbero corrispondere alla descrizione data dal libro. Inoltre l'allievo deve rivolgere l'attenzione, più che sulla manualità dell'esperimento, sopra le conclusioni che da questo risultano.

Mi auguro che il libro nella sua nuova veste possa acquistare altri amici e interessarli allo studio e allo sviluppo della Chimica.

G. Salomone.

La Storia della Chimica

L'origine etimologica della parola *Chimica* non è ancora ben nota. Alcuni la fanno derivare dal nome *chemi* o paese nero, dato all'Egitto nel dialetto sacro degli antichi sacerdoti per il colore nerastro delle sue terre; altri, pur accettando la stessa provenienza, ritengono che *chemi* significhi occulto, poichè gli antichi Egizî, che tale scienza praticavano, erano tenuti al più rigido segreto. Alessandro di Afrodisia, celebre commentatore di Aristotile, vissuto sul finire del IV secolo, parla per il primo di strumenti *chiici,* trattando della fusione dei metalli e non pochi archeologi fanno derivare la parola *Chimica* da *cheo* o *cheuo*, verbo greco che significa colare o fondere.

La Chimica è una delle scienze la cui origine si perde nella notte dei tempi. L'arte di preparare i metalli, di raccogliere i succhi dei frutti e di farli fermentare, di fabbricare terraglie utilizzando l'argilla, di produrre sostanze coloranti per la scrittura, la pittura e la tintura dei tessuti ecc. risale alle epoche preistoriche. Al tempo dell'imperatore Yü, oltre 2000 anni a. C., i Cinesi conoscevano il vino, lavoravano il rame e il bronzo e fabbricavano l'acciaio temperato. La lavorazione della porcellana, introdotta in Europa solo nel XVIII secolo, la fabbricazione della polvere pirica, la cui scoperta è dalla leggenda attribuita al monaco Bertoldo Schwartz di Friburgo, verso il 1300, erano industrie ben note in Cina parecchi secoli prima dell'êra volgare Gli antichi Egizî erano provetti nell'arte di tingere, di fabbricare il vetro colorato (1700 a. C.), conoscevano il ferro, il piombo,

lo stagno, il rame, il bronzo e, secondo Plinio, l'uso dei mordenti nella tintura. I mirabili dipinti delle Piramidi dimostrano che oltre 1600 a. C. gli Egizî preparavano parecchie sostanze coloranti: il cinabro, lo *stimmi* (trisolfuro di antimonio), il *sandarach* (trisolfuro di arsenico), la *sinopis* (ocra sanguigna), l'*elephantinum* (nero d'avorio) usato da Apelle, ecc. Essi importavano dall'Oriente l'*atramentum indicum*, inchiostro simile a quello oggi chiamato di China.

Non solo agli antichi erano note molte operazioni di chimica tecnica, ma gli studiosi della filosofia della natura si occupavano già dei vasti problemi sull'origine della materia. I concetti fondamentali sopra gli *elementi*, dalla cui unione risulta tutto ciò che si trova in natura, si intravedono mirabilmente nelle opere dei filosofi indiani e sono stati sviluppati, 600 anni a. C., dai sapienti della Grecia. Talete, Anassimene, Eraclito di Efeso, Ferucido ritenevano essere quattro gli elementi: l'aria, l'acqua, il fuoco e la terra, e tale concezione, sostenuta da Aristotile (384-322 a. C.) esercitò sul pensiero scientifico una influenza dominatrice per quasi venti secoli. Nella stessa epoca, per opera dei filosofi greci Leucippo e Democrito, si gettavano le basi della teoria atomica, considerando la materia come costituita da particelle piccolissime, in continuo movimento, indivisibili, dalla cui unione si formano le sostanze della natura. Sono stati necessari ventiquattro secoli perchè questa ipotesi venisse accettata da tutti i chimici e servisse di fondamento alla Chimica moderna.

Molto scarso fu il contributo scientifico portato dai Romani, poco interessati allo studio dei fenomeni naturali. I concetti aristoteliani sugli elementi, quasi sconosciuti in Europa anche nei primi albori del cristianesimo, vi furono divulgati dagli Arabi nelle loro invasioni del VII secolo e condussero all'*arte ermetica* o *alchimia*, il cui scopo principale era la conversione dei metalli più comuni in argento e in oro. Il più grande alchimista arabo fu Dischafar, detto Gèber o il principe (702-765 d. C.); egli descrive nei suoi libri la preparazione di molti composti chimici: acido nitrico, acido solforico, acqua regia ecc. e considera tutti i metalli come costituiti da due sostanze: lo zolfo e il mercurio, dalla cui varia unione devono dipendere le differenze fra metallo e metallo. Scopo delle ricerche del Gèber

e dei suoi successori era la preparazione del *grande elisir* o *magisterium* o *pietra filosofale,* capace di trasformare i metalli più comuni in oro, per cui l'alchimia divenne dominio di ciarlatani che per molto tempo, circondandola di discredito, ne intralciarono lo sviluppo. Oltre a Gèber vanno ricordati come grandi cultori dell'alchimia, durata sino al principio del XIX secolo, Alberto Magno, vescovo di Ratisbona (1193-1282), Ruggero Bacone (1214-1294), Raimondo Lullus (1225-1315), Basilio Valentino, monaco vissuto in Sassonia nella metà del secolo XV, a cui si attribuisce la scoperta dell'antimonio e di alcune sostanze organiche, fra le quali l'etere solforico.

Man mano che cresceva il numero dei prodotti chimici conosciuti, andavano pure sviluppandosi le loro applicazioni terapeutiche e dall'alchimia prendeva origine la *Iatrochimica,* scuola di medici che combattevano le malattie con appropriati rimedi chimici. Iniziatore di questa scuola fu Teofrasto Paracelso di Hohenheim (1493-1541), il cui merito principale è di aver combattuto contro la preparazione artificiale dei metalli nobili e propugnato l'insegnamento della Chimica nelle scuole, come parte essenziale dell'istruzione medica. Si distinsero come iatrochimici: Andrea Libavius (1560-1616), G. B. von Helmont (1577-1644), il primo a studiare le leggi dello stato aeriforme e ad usare l'espressione *gas,* Giovanni Glauber (1604-1658), scopritore del solfato di sodio e compilatore delle farmacopee del XVII secolo. Nello stesso tempo si sviluppava la Chimica tecnologica ed erano vanto del nostro paese Giovanni Ventura Rossetti, che nel 1540 stampava il *Plichto de l'Arte de' Tintori*, Vannoccio Biringucci con la sua *Pirotecnia* e l'abate Antonio Neri con l'opera sull'*Arte vetraria* (1612) di grandissimo pregio.

Sul finire del XVII secolo, per opera della filosofia sperimentale iniziata dalla scuola del nostro Galilei, si gettavano le basi della Chimica moderna, combattendo i dogmi dell'alchimia e studiando le leggi che regolano le trasformazioni chimiche. Lo sviluppo della fisica ebbe grande influenza sull'evoluzione della chimica, la quale basandosi più di prima sull'osservazione dei fenomeni e ricercandone l'esatta interpretazione, entrò decisamente a far parte delle scienze esatte. Il maggior impulso a questo studio sperimentale venne dato da Roberto Boyle, nato nel 1626 nell'Inghilterra e al quale si deve il concetto che ancor

oggi abbiamo dell'elemento, la distinzione fra miscela e combinazione, la scoperta di leggi caratteristiche dello stato gasoso e il più sensibile incremento alla Chimica analitica qualitativa. Il Boyle e quasi contemporaneamente il Becher consideravano le sostanze chimiche come formate da due principî: uno incombustibile, l'altro capace di bruciare e di sfuggire allo stato gasoso nella combustione o nel riscaldamento. Questa teoria, sviluppata più tardi da Giorgio Stahl (1660-1734), è nota con il nome di *teoria del flogisto* e, benchè erronea, condusse a notevoli progressi, in ispecie per opera di Boerhave, Rouelle, Black, di Carlo Guglielmo Scheele (1742-1786), il più celebre chimico dell'epoca, a cui si deve la scoperta di un grandissimo numero di sostanze: cloro, ossigeno, acido fluoridrico, acido cloridrico, ammoniaca, ecc., mentre Margraff, Homberg e Bergmann elaboravano i principî fondamentali dell'analisi chimica quantitativa. Ricordiamo ancora il nostro Felice Fontana (1730-1805) e Angelo Saluzzo (1734-1840) per le loro ricerche sui gas e sulla composizione dell'aria, Giuseppe Priestley (1733-1804) scopritore dell'ossigeno e iniziatore dell'eudiometria (analisi dei gas), il Cavendish (1731-1810) che determinò per il primo la composizione dell'acqua isolandone l'idrogeno.

La pubblicazione della grande Enciclopedia del Diderot e D'Alembert (1751-1772) segnava l'inizio di un profondo risveglio negli studi scientifici, cui la sopravvenuta Rivoluzione francese doveva dare un impulso dei più fecondi. Antonio Lorenzo Lavoisier, nato a Parigi nel 1743, pubblicava in questa epoca le sue ricerche sperimentali le quali, distruggendo la teoria del flogisto, dimostravano chiaramente che la combustione non è che la combinazione della sostanza che brucia con l'ossigeno dell'aria. A Lavoisier è dovuto il principio della conservazione della massa e l'aver rilevato l'importanza della bilancia nell'analisi quantitativa. Continuatori dell'opera di Lavoisier furono Berthollet, Proust, Davy, Berzelius, Dalton (1766-1844) che sviluppò la teoria atomica della materia e importanti progressi fece compiere alla Chimica e alla Fisica, Giuseppe Gay-Lussac, Dumas, Laurent, Gerhardt ed altri. La teoria atomica doveva avere il miglior sostenitore nel nostro grande fisico Amedeo Avogadro di Quaregna (1776-1856): « il patrizio torinese, di gente temprata nelle forti aure biellesi, per tradizione famigliare

giurisperito, per ardente vocazione scienziato, senza altro consiglio tranne quello del proprio sapere, senza agevolezza di esperimenti, tentò le scoperte dell'elettricità, compì quella della legge rinnovatrice della chimica, serbando tale semplicità nel costume, tale modestia nella forma, da accennare appena a se stesso, quando altri usurpava il vanto dell'opera sua » (*). La rivendicazione dell'ipotesi di Avogadro venne fatta nel 1857 da Stanislao Cannizzaro (1826-1910), anch'esso pura gloria italiana, considerato giustamente come uno dei fondatori della teoria daltoniana degli atomi e delle molecole.

Da Lavoisier si inizia lo studio dei composti organici per opera di Giusto von Liebig, Federico Wöhler, Augusto Guglielmo Hoffmann, Faustino Malaguti, Raffaele Piria, Ascanio Sobrero e Francesco Selmi. Prende origine l'Elettrochimica con la decomposizione elettrolitica dell'acqua per opera di Nicholson e Carlisle, con l'elettrolisi degli alcali fatta dal Davy, con la scoperta delle leggi di Faraday, si sviluppa la Chimica Agraria e la Chimica Fisiologica principalmente per merito di Liebig, Boussingault, Hoppe Seyler, e sorge la Chimica Fisica destinata a raggiungere in questo ultimo trentennio un'importanza eccezionale per le interpretazioni razionali dei fenomeni chimici da essa fornite.

Dal 1850 in poi l'industria chimica si è sviluppata prodigiosamente in ogni ramo per l'applicazione delle conoscenze chimiche ai processi tecnici, prima guidati dall'empirismo cieco. È nata così l'industria dei colori di anilina, quella dei medicinali sintetici, la fabbricazione dei concimi artificiali, si sono perfezionati i metodi per la preparazione dei metalli, dei prodotti della grande industria chimica, ecc. dimostrando con una serie continua di esempi che solo dal connubio intimo della scienza pura con la pratica possono derivare i progressi che fanno della Chimica una scienza di grande avvenire e un fattore economico della maggior importanza per le nazioni civili.

(*) Discorso Boselli. Commemorazione centenaria di Amedeo Avogadro. — Torino, 24 settembre 1911.

PARTE PRIMA

CAPITOLO I.

Le trasformazioni della materia.

Materia e sostanze. — Si dà il nome di *materia* a tutto ciò che costituisce gli infiniti corpi esistenti in natura; essa occupa quindi una data porzione dello spazio, possiede un certo peso e viene percepita dai nostri sensi perchè è accompagnata da *energia* (*).

È l'energia che rende sensibile a noi la materia con le manifestazioni di calore, di luce, di elettricità, con il cambiamento di colore, di volume, di stato fisico, ecc. Si ritiene oggi che la materia non è che una forma diversa di energia, cioè che questa solo esiste nell'universo; non si può infatti dimostrare con esattezza l'esistenza della materia, ma soltanto quella dell'energia, senza la quale non è percettibile la prima.

Come l'energia ha vari modi di manifestazione: calore, luce, elettricità, suono, ecc., così anche la materia si presenta in molteplici e diverse forme, alle quali diamo il nome di *sostanze*.

(*) Il concetto di energia non è molto facile a definire in poche linee. Possiamo dire che l'energia è l'attitudine a produrre un lavoro, direttamente quando si tratta di energia meccanica, indirettamente allorchè si tratta di altre forme di energia: termica, elettrica, chimica, ecc.

Giova differenziare bene il concetto di sostanza da quello di corpo, poichè nel linguaggio comune esso non è ben definito, tanto che si dice comunemente che « il sal di cucina è un corpo salato » mentre si dovrebbe dire che « il sal di cucina è una sostanza salata ». Per sostanza intendiamo esclusivamente una materia caratterizzata da un insieme di proprietà costanti e particolari, prescindendo dalla grandezza e dalla forma; nei corpi consideriamo invece la forma, la grandezza e altre proprietà variabili. Sono le sostanze che, da sole o associate fra loro, costituiscono i vari corpi naturali o artificiali conosciuti. Così per esempio, la lima, il martello, le forbici sono altrettanti corpi, ma il ferro che li forma è una sostanza.

Fenomeni fisici e chimici. — La materia si può trasformare nel modo più svariato, cioè si possono rendere più numerosi e complessi i rapporti che passano fra essa ed i nostri organi di percezione. Tutte queste modificazioni prendono il nome di *fenomeni* e si possono distinguere, quantunque non sempre nettamente, in due grandi gruppi, a seconda che interessano temporaneamente o in modo duraturo parte delle proprietà dei corpi. Prendono il nome di fenomeni *fisici* (e sono studiati dalla Fisica) quelli in cui la sostanza subisce dei mutamenti di luogo, di stato, di volume, ecc., senza perdere durevolmente le sue caratteristiche proprietà, cioè senza trasformarsi in altre sostanze. Diconsi invece fenomeni *chimici* (e formano l'oggetto di studio della Chimica) quelli in cui la sostanza perde permanentemente parte delle sue proprietà specifiche, vale a dire si trasforma in altre sostanze più o meno diverse. Possiamo ancora dire che, in generale, nei fenomeni fisici, cessata l'azione modificatrice, la sostanza ritorna allo stato primitivo, ciò che non si verifica nei fenomeni chimici. Carattere distintivo quindi dei primi è la riversibilità, dei secondi la non riversibilità.

Illustriamo questi concetti con un esempio. Se riscaldiamo in un recipiente dello zolfo, badando ch'esso non si accenda, noi lo vediamo, con il crescere della temperatura, fondere, cioè passare dallo stato solido allo stato liquido ed assumere un colore giallo scuro e poi rosso bruno, diventando assai denso e vischioso. Se togliamo la sorgente di calore, lo zolfo liquido si solidifica e ripresenta inalterate le proprietà carat-

teristiche che lo distinguono, vale a dire la sostanza zolfo non è mutata. Ma se al contrario accendiamo lo zolfo, esso brucia con una piccola fiamma azzurra, svolge una sostanza gasosa d'odore irritante e dopo un certo tempo scompare. In questo ultimo caso si è trasformata la maggiore parte delle proprietà caratteristiche dello zolfo e si è originata una sostanza diversa, come si può argomentare dall'odore manifestatosi. La sostanza zolfo è qui radicalmente mutata. La fusione dello zolfo descritta nel primo caso è un fenomeno fisico; la combustione dello zolfo è invece un fenomeno chimico.

L'arroventamento di un filo di platino, l'ebollizione dell'acqua e il suo congelamento, l'elettrizzazione per strofinamento di un bastone di ceralacca, il moto dei corpi, ecc., sono tutti fenomeni fisici; la combustione di un filo di magnesio, l'irruginirsi del ferro, la putrefazione degli animali, ecc. sono al contrario fenomeni chimici.

Miscela, combinazione e decomposizione. — Nel fenomeno chimico, il quale prende anche il nome di *reazione*, si produce sempre un processo di combinazione o un processo di decomposizione oppure i due processi avvengono contemporaneamente. Così nella combustione dello zolfo avviene il fenomeno della combinazione chimica dello zolfo con l'ossigeno contenuto nell'aria posta attorno alla sostanza che brucia, cioè lo zolfo si unisce con l'ossigeno per dare origine ad una nuova sostanza, dotata di proprietà differenti, alla quale, come vedremo più tardi, vien dato il nome di *anidride solforosa*. Ma se prendiamo dello zolfo e dell'ossigeno e li poniamo assieme in uno stesso recipiente, lasciato nelle condizioni ordinarie di temperatura e di pressione, riscontreremo che non si forma affatto dell'anidride solforosa, riconoscibile all'odore caratteristico. Gli è perchè in quest'ultimo caso non abbiamo la combinazione dello zolfo con l'ossigeno, ma bensì una miscela delle due sostanze.

È quindi necessario distinguere la *combinazione chimica* dalla *miscela* o *miscuglio*, distinzione che è netta soltanto nei casi tipici, come il seguente: mescolando 63,60 p. di finissima limatura di ferro con 36,40 p. di fiori di zolfo, si ottengono 100 p. di una polvere che a prima vista pare omogenea, che non possiede più il color nero del ferro nè il giallo dello zolfo,

ma bensì una colorazione grigio-verdognola. Non è più possibile distinguere ad occhio nudo le due sostanze e tuttavia esse sono semplicemente *mescolate*. Noi possiamo agevolmente separarle con una calamita, che attira la limatura di ferro e non lo zolfo o agitando la polvere con del solfuro di carbonio, sostanza liquida che scioglie soltanto lo zolfo. Il ferro e lo zolfo conservano quindi inalterate le proprietà che posseggono isolati. Se invece scaldiamo questa polvere verdognola, essa non tarda ad arroventarsi e si trasforma in una sostanza nera, perfettamente omogenea, da cui la calamita non attira più alcuna particella e il solfuro di carbonio non riesce a esportare lo zolfo. Si è perciò formata una nuova sostanza, la quale prende il nome di *solfuro di ferro*.

Se si riscalda a lungo del mercurio a contatto dell'aria si forma alla superficie una sostanza colorata in rosso, ben diversa dal mercurio metallico. È avvenuta anche in questo caso una combinazione chimica fra il mercurio e l'ossigeno dell'aria, con produzione di una sostanza, che i chimici chiamano *ossido rosso di mercurio*.

Potremo quindi definire la *miscela* o *miscuglio* come *l'unione eterogenea di due o più sostanze, che conservano inalterate le loro proprietà caratteristiche e si possono separare con mezzi fisici poco energici*; mentre la *combinazione chimica* è *l'unione omogenea di due o più sostanze, che perdono i loro caratteri specifici e non si possono separare con semplici mezzi fisici, ma solo con mezzi chimici*. È necessario aggiungere che la combinazione avviene solo per determinate quantità dei costituenti (cioè ad essa si applica la legge delle proporzioni costanti che vedremo più oltre) ed è sempre accompagnata da manifestazioni di energia, le quali si esplicano talora con produzione di calore, di luce, di elettricità ecc.; invece la miscela si ottiene con qualsivoglia proporzione dei costituenti e non è mai accompagnata da manifestazioni di energia. Infatti noi possiamo mescolare ferro e zolfo in qualunque quantità, ma per produrne la combinazione dobbiamo riscaldare 63,60 p. di ferro e 36,40 p. di zolfo, onde ottenere 100 p. di solfuro di ferro; che se vi fosse un eccesso di ferro o di zolfo, questo eccesso rimarrebbe inalterato e si potrebbe separare coi mezzi fisici sopra citati.

Non è sempre facile distinguere una miscela, che è un feno-

meno fisico, dalla combinazione, la quale è un fenomeno chimico; così la soluzione è un fenomeno intermedio fra il miscuglio e la combinazione.

Oltre ai fenomeni di combinazione, detti anche di *sintesi*, si hanno i processi di *decomposizione* o di *analisi* (*), nei quali si compie la separazione di due o più sostanze combinate fra loro. Riscaldando dell'ossido rosso di mercurio in un tubo d'assaggio, lo si decompone in ossigeno e in mercurio: la prima sostanza si riconosce perchè introducendo nel tubo un fuscellino semispento, esso torna ad accendersi; il mercurio si depone in minutissime goccioline sulla parte superiore fredda del tubo. Si è così fatta l'analisi dell'ossido rosso di mercurio. Analogamente se si fa passare del vapor acqueo in un tubo di porcellana riscaldato a 1300°-1500° C. si svolgono dei gas che si riconoscono esser costituiti da idrogeno e da ossigeno: l'acqua viene in tal modo decomposta.

Molto sovente la combinazione e la decomposizione avvengono simultaneamente; in questo caso la reazione chimica prende il nome di *sostituzione*, la quale può essere *semplice* o *doppia*. Supponiamo, ad esempio, che dalla combinazione di due sostanze diverse, indicate rispettivamente con *A* e con *B*, risulti la sostanza *AB*, che porremo a contatto con un'altra sostanza *C*; può formarsi la nuova sostanza *AC*, per sostituzione di *C* a *B* nella sostanza *AB*. Si ha in questo caso una semplice sostituzione. Così, se si introduce una lamina di ferro in una soluzione di solfato di rame, dal color azzurro verdastro, si osserva dopo qualche tempo la scomparsa della lamina di ferro, mentre sul fondo del recipiente si è depositato del rame metallico e il colore della soluzione è passato al verde pallido. Il ferro ha qui sostituito il rame contenuto nel solfato di rame, formando solfato di ferro, a cui si deve la colorazione verde.

Se invece poniamo la sostanza *AB* a contatto con una sostanza *CD*, risultante dalla combinazione delle singole sostanze *C* e *D*, possono formarsi, per scambio reciproco, due nuove sostanze *AC* e *BD*; si ha allora la doppia sostituzione. Aggiungendo,

---

(*) Nel linguaggio comune la parola *analisi* viene adoperata anche per indicare la separazione dei costituenti di un miscuglio; ad es. dicesi analisi della polvere pirica, la separazione dello zolfo, del carbone, del salnitro, che costituiscono la miscela così denominata.

ad esempio, una soluzione di cloruro di sodio ad una soluzione di nitrato di argento, si provoca la separazione di una sostanza bianca, filamentosa, formata da cloruro di argento, il quale si è originato per doppia sostituzione, assieme a nitrato di sodio, rimasto in soluzione.

Si può ricondurre queste sostituzioni semplici e doppie ai due tipi fondamentali di reazioni, poichè è facile supporre che, nella semplice sostituzione, la sostanza AB si decomponga dapprima nelle sostanze A e B e che avvenga in seguito la combinazione fra A e C. Analogamente nella doppia sostituzione si effettuerebbero in un primo istante due decomposizioni: di AB in A e C e di CD in C e D e poi due combinazioni: di A con C e di B con D.

Sostanze semplici e sostanze composte. — Per mezzo del calore è quindi possibile decomporre l'ossido rosso di mercurio nei suoi costituenti, il cui singolo peso è evidentemente minore di quello della sostanza da cui provengono. Riscaldando ancora il mercurio e l'ossigeno così separati, o sottoponendoli ad altre forme di energia, ad es. alla corrente elettrica, all'urto, alla luce, ecc., non è più possibile separare da essi altre sostanze aventi un peso inferiore. Si dice allora che l'ossigeno, il mercurio e le sostanze che si comportano in modo analogo, sono sostanze *semplici* od *elementi*, e con queste denominazioni noi intenderemo le *sostanze che finora, con i mezzi attualmente a disposizione, non possono decomporsi in altre a peso minore.*

Gli elementi sono quindi sostanze caratterizzate dalla proprietà, che in tutte le trasformazioni chimiche esse possono dare origine solo ad altre sostanze aventi un peso eguale o superiore; essi non si trasformano l'uno nell'altro. Non ci è però lecito asserire che quest'ultima trasformazione non possa assolutamente riuscire, ricorrendo a forme nuove e potentissime di energia, come gli ultimi studi sulla radioattività lasciano supporre, ma evidentemente se l'ossigeno, ad es., si potesse trasformare in un'altra sostanza semplice, non sarebbe più considerato come elemento.

Si conoscono bene sino ad oggi 83 elementi, i quali, nelle condizioni ordinarie di temperatura e di pressione, sono quasi tutti allo stato solido, come il ferro, l'oro, l'argento, il piombo, il rame, ecc.; fanno eccezione l'idrogeno, l'ossigeno, il cloro, il

fluoro, l'azoto e pochi altri che sono gasosi e il mercurio e il bromo, i quali si riscontrano allo stato liquido.

Gli elementi si combinano fra loro per formare le *sostanze composte;* così l'anidride solforosa è una sostanza composta e l'ossigeno e lo zolfo ne sono i componenti; l'acqua è formata da idrogeno ed ossigeno, che sono elementi, quindi l'acqua è anch'essa una sostanza composta.

Alcuni elementi si trovano in natura soltanto allo stato libero o, come si dice, allo *stato nativo*, come l'argo, l'elio, ecc., altri solo allo stato di combinazione, quali il potassio, il calcio, il cloro, ecc.; infine un certo numero di elementi si trova sulla Terra in entrambi gli stati.

Le infinite sostanze semplici e composte già conosciute si differenziano le une dalle altre per un complesso di proprietà che si distinguono in *organolettiche, fisiche, chimiche e fisiologiche.* Le prime sono quelle che esercitano direttamente una qualche azione sopra i nostri sensi; le fisiche quelle che ci palesano il modo di comportarsi sotto l'azione di un agente fisico qualsivoglia, come la pressione, l'urto, il calore, la luce, l'elettricità, ecc., le chimiche quelle che ci indicano il modo con cui le dette sostanze reagiscono quando sono poste a contatto con altre sostanze, chiamate *reagenti chimici*, le quali provocano la formazione per combinazione o per decomposizione di determinate sostanze facilmente riconoscibili; le fisiologiche infine sono le proprietà che hanno un'azione sull'organismo animale o vegetale. Così ad es. l'ossigeno è un elemento incoloro e inodoro (proprietà organolettiche), che liquefa a - 119° C. (proprietà fisiche), si combina facilmente con il carbonio (proprietà chimiche) e mantiene la respirazione (proprietà fisiologiche).

Costituzione atomica e molecolare della materia. — Il problema della costituzione della materia e principalmente il sapere se essa è divisibile all'infinito o se vi sono, e non soltanto nei nostri mezzi, limiti alla sua divisibilità, in altri termini se essa è continua oppure è discontinua e granulare, occupò la mente dei filosofi antichi. L'esperienza ci dimostra che, ad es., con la macinazione, i corpi possono essere ridotti in particelle molto piccole, veramente impalpabili (non più percettibili al tatto), sì da credere che la divisibilità si possa spingere tanto

oltre quanto si vuole e che la materia sia quindi indefinitamente divisibile.

Tale concezione era sostenuta da Anassagora (500 anni a. C.) e dai filosofi della scuola idealistica ateniese; ma il filosofo greco Leucippo (430 anni a. C.) e più tardi il suo allievo Democrito dimostrarono l'erroneità di tale ipotesi, per cui un oggetto materiale dovrebbe risultare da una riunione di particelle senza massa e prive di estensione, e sostennero che la materia non è divisibile fino all'infinito, ma è bensì costituita da particelle piccolissime, indivisibili, alle quali venne dato il nome di *atomo*. La teoria atomica di Leucippo e Democrito, benchè sostenuta da Epicuro e Lucrezio, non fu accettata dai filosofi e venne abbandonata, sino a che, al principio del XIX secolo, il fisico inglese Dalton la rievocò per confermare i risultati delle sue ricerche sulle combinazioni chimiche. Delucidata in seguito da Avogadro, Maxwell e Van't Hoff, essa è oggi completamente accettata.

Secondo questa teoria la materia è costituita da *atomi*, particelle solide infinitesimamente piccole, *indivisibili*, separate le une dalle altre, dotate di una certa grandezza, forma e peso. Ogni elemento risulta formato da atomi particolari, tutti di egual natura, di egual peso e volume, dotati di proprietà caratteristiche e quindi diversi da quelli di un'altra sostanza semplice.

Gli atomi non si trovano allo stato libero, ma si riuniscono immediatamente con atomi dello stesso o di altri elementi formando la *molecola*, la quale si definisce come la *particella più piccola della materia esistente allo stato libero a cui si può giungere con i mezzi fisici e ulteriormente divisibile in atomi, ma esclusivamente con processi chimici.* Le molecole delle sostanze semplici sono costituite da atomi omogenei, quelle delle sostanze composte da atomi di diversa natura; così la molecola dell'idrogeno risulta dalla unione di due atomi di idrogeno, quella dell'acqua da due atomi di idrogeno e uno di ossigeno.

Gli atomi sono così piccoli che secondo i calcoli più recenti occorrono 625 sestilioni (625×10^{21}) di atomi di idrogeno per formare il peso di un gr.; anche le molecole sono naturalmente assai piccole. Non si esprime quindi il *peso atomico*, cioè il peso di un atomo, e il peso *molecolare*, vale a dire il peso di una molecola, in grammi, ma soltanto come grandezze relative rispetto

ad una determinata unità di misura. È chiaro che, essendo la molecola una riunione di atomi, il peso molecolare è dato dalla somma dei pesi degli atomi costituenti la molecola considerata. Daremo più tardi un cenno sui metodi adoperati per il calcolo di questi pesi.

Gli atomi stanno uniti nella molecola perchè su essi agisce una forza di attrazione, detta di *affinità*, la quale obbliga gli atomi, appena sono posti in libertà nelle reazioni chimiche, a riunirsi per formare le molecole. Essa si esercita con intensità diversa fra gli atomi dei vari elementi; per taluni è molto grande e gli atomi si uniscono allora immediatamente, altri atomi hanno invece debole affinità e se obbligati a riunirsi si separano con facilità. Così, ad es., l'affinità fra gli atomi di carbonio e di ossigeno è assai intensa; basta riscaldare del carbonio nell'ossigeno perchè gli atomi di questi due elementi si uniscano con grandissima velocità formando le molecole di una sostanza composta chiamata anidride carbonica.

Condizioni in cui si compie la reazione chimica. — L'azione chimica non si esercita a distanza, ma esige un intimo contatto che si raggiunge specialmente quando le sostanze reagenti sono allo stato liquido o allo stato gasoso. Noi possiamo mescolare del bicarbonato di sodio secco con dell'acido tartarico secco, entrambi allo stato di polvere finissima, senza che si produca alcun fenomeno chimico; ma se si aggiunge alla miscela un po' di acqua, la quale provoca la dissoluzione delle sostanze, l'azione chimica ha luogo immediatamente e si rende visibile per una viva effervescenza dovuta allo sviluppo di gas (anidride carbonica).

Molti fattori influiscono sulla velocità con cui si compiono i fenomeni chimici, provocando un'azione accelerante o ritardante sull'affinità; fra essi ricordiamo il calore, la luce, l'elettricità, l'urto, ecc. Così lo zolfo si combina con l'ossigeno a 20° C. con tale lentezza che non si può riconoscere la presenza dell'anidride solforosa formatasi se non dopo qualche settimana di reciproco contatto, mentre a 282° C. la combinazione è istantanea. Salvo poche eccezioni, la combinazione è impossibile a temperature molto basse, sotto i - 180° C., come pure alle temperature molto elevate, prossime ai 6000° C., approssimativamente quella del Sole.

Ne deriva che esiste sempre una temperatura determinata alla quale la reazione chimica si inizia e un'altra temperatura a cui la sostanza composta viene scissa nei suoi componenti.

Le combinazioni chimiche essendo unioni di atomi, avvengono con maggior facilità quando gli elementi si trovano allo *stato nascente*, cioè in quell'istante brevissimo in cui si formano e si trovano ancora come atomi liberi. Così l'idrogeno allo stato nascente si combina con l'ossigeno assai più rapidamente che quando viene fatto reagire allo stato molecolare, poichè in quest'ultimo caso si debbono prima decomporre le sue molecole in atomi e poi riunirli con quelli di ossigeno per formare le molecole di acqua.

Legge della conservazione del peso. — Nei fenomeni fisici il peso della sostanza che subisce la trasformazione rimane costante; non succede lo stesso nelle reazioni chimiche. Se si infiamma un pezzo di filo di magnesio del peso di 3 gr. si ottengono 5 gr. di una polvere bianca, leggera, formata da ossido di magnesio; se d'altra parte si riscaldano 10 gr. di carbonato di magnesio, rimangono nel recipiente circa 5 gr. di una sostanza bianca, leggera, che è anch'essa formata da ossido di magnesio. Nel primo caso si ha un'aumento di peso, nel secondo una diminuzione. Ma se entrambi i fenomeni vengono osservati nel loro complesso si può tosto rilevare che il peso di una sostanza composta è sempre eguale alla somma di quello dei suoi componenti e viceversa. Infatti nella combustione del magnesio i 3 gr. dell'elemento si combinano con 2 gr. di ossigeno (che viene tolto dall'aria e partecipa alla combustione) per dare appunto i 5 gr. di ossido di magnesio, mentre riscaldando 10 gr. di carbonato di magnesio essi si decompongono non solo nei 5 gr. dell'ossido, ma forniscono anche 5 gr. di anidride carbonica, gas incoloro che sfugge nell'aria.

Nelle sue trasformazioni la materia obbedisce quindi ad una importantissima legge, fondata su basi sperimentali ed enunciata nel 1770 da Antonio Lorenzo Lavoisier, la quale prende il nome di *legge della conservazione del peso* e afferma che: *la somma dei pesi delle sostanze che subiscono una trasformazione è sempre eguale alla somma dei pesi delle sostanze prodotte.* E poichè la massa di un corpo (quantità di materia contenuta nel corpo) è

proporzionale al peso, possiamo anche dire che *la massa di un sistema chimico rimane costante nelle trasformazioni del sistema stesso.*

La legge di Lavoisier venne in tempi più recenti (esperienze di Landolt) sottoposta ad un rigoroso controllo mediante bilancie assai sensibili ed è stata confermata, per cui la si può considerare come una legge generale applicabile a tutte le reazioni chimiche senza alcuna eccezione.

Anche l'energia contenuta nei corpi subisce delle trasformazioni, così l'energia meccanica può trasformarsi in energia termica o in energia elettrica, ecc. Vale anche per essa la *legge della conservazione dell'energia* enunciata nel 1842 dal Mayer: *in ogni trasformazione la somma delle energie è costante.*

Simboli, formole, equazioni chimiche. — Tutti gli elementi hanno un nome proprio, che talvolta corrisponde ad una loro proprietà fisica, come il colore, l'odore, ecc., o ad un importante carattere chimico o può derivare dal nome del paese in cui furono scoperti o da quello della principale sostanza composta da essi formata. Così il nome *fosforo* significa *apportatore di luce*, poichè questo elemento, all'aria umida, diventa luminoso; il nome *idrogeno* vuol dire *generatore d'acqua* e infatti l'acqua è il principale composto dell'idrogeno; l'*alluminio* ebbe il nome dall'allume, suo importante composto.

Per brevità, essi vengono rappresentati con i *simboli*, cioè con l'iniziale del loro nome latino, così l'azoto, chiamato in latino *nitrogenium*, si indica semplicemente con la lettera *N*; l'idrogeno, che in latino dicesi *hydrogenium*, si indica con la lettera *H*; il simbolo dell'ossigeno è *O*, quello del carbonio è *C*. Ma poichè il nome di molti elementi comincia con la stessa lettera, si evita per queste sostanze una confusione con l'aggiungere all'iniziale una lettera minuscola presa nel nome stesso. Così il simbolo del calcio è *Ca*, quello del rame, chiamato in latino *cuprum*, è *Cu*; quello del cloro è *Cl*, ecc. Tutti i simboli rappresentano sempre un solo atomo dell'elemento.

Con i simboli noi possiamo rappresentare non solo gli atomi, ma anche le molecole, segnando contemporaneamente con un indice numerico la quantità degli atomi in esse contenuti; ad es. la molecola dell'ossigeno essendo formata da due atomi si

indica con O_2. Le espressioni simboliche rappresentanti le molecole prendono il nome di *formole chimiche*, e sono formate dalla riunione dei simboli delle sostanze semplici che costituiscono la molecola. Ad es. il sal di cucina risulta formato da un atomo di sodio (*Na*) e da un altro atomo di cloro (*Cl*), onde lo indicheremo con la formola *Na Cl*. Si hanno due tipi di formole: *greggie e di struttura*. Le prime, come NH_3 ci indicano semplicemente la qualità e il numero degli atomi costituenti le molecole, le altre come $N\begin{matrix}/H\\-H\\\backslash H\end{matrix}$ oppure $N \equiv H_3$ lasciano vedere altresì come sono uniti fra loro gli atomi nella molecola. Naturalmente le formole di struttura sono una rappresentazione convenzionale di fatti acquisiti per esperienza, ma non ci danno alcun reale insegnamento sulla costituzione interna delle molecole.

Se in un composto son contenuti 2, 3 o più atomi di un medesimo elemento, si scrive in piccolo, a destra del suo simbolo e in basso, il numero 2, 3, 4.... dei suoi atomi. Così l'acqua, formata dalla combinazione di due atomi di idrogeno e di uno di ossigeno, avrà per formula l'espressione H_2 O, e non H. H. O; l'anidride solforosa, gas d'odor caratteristico che si sviluppa bruciando lo zolfo, è formata da un atomo di zolfo e da due atomi di ossigeno, onde invece di scrivere S. O. O, si scriverà SO_2.

Il simbolo rappresenta non solo un atomo dell'elemento, ma anche una quantità di sostanza eguale al peso atomico e la formola rappresenta in conseguenza una quantità di sostanza corrispondente al peso molecolare. Così la formola SO_2 indica una molecola di anidride solforosa e anche 64,06 parti in peso di questo composto, poichè tale è il suo peso molecolare, ottenuto sommando il peso atomico 32,06 dello zolfo col doppio del peso atomico 16 dell'ossigeno. Essa ci dice inoltre che in 64,06 p. di anidride solforosa sono contenute 32,06 p. di zolfo e 32 p. di ossigeno.

I fenomeni chimici sono alla loro volta rappresentati dalle *equazioni chimiche*, sempre formate da due parti separate dal segno dell'eguaglianza =. Nella prima parte, a sinistra, figurano i simboli o le formole delle diverse sostanze reagenti, tutte separate dal segno + e nella seconda parte i simboli o le formole delle varie sostanze prodotte nella reazione, anch'esse separate dal segno

+ (*). Per es. bruciando lo zolfo nell'aria, un atomo di zolfo si combina con due atomi di ossigeno, formando anidride solforosa; il fenomeno si rappresenta con la equazione:

$$\underset{\text{zolfo}}{S} + \underset{\text{ossigeno}}{O_2} = \underset{\text{anidride solforosa}}{SO_2}$$

Se in una reazione prendono parte o si formano 2, 3, 4.... molecole di una sostanza, il numero di queste si indica anteponendo il coefficiente numerico 2, 3, 4.... alla formola della sostanza. Così per indicare 3 molecole di acido solforico scriveremo $3\ H_2\ SO_4$, il che significa che partecipano alla reazione 6 atomi di idrogeno, 3 atomi di zolfo e 12 atomi di ossigeno.

L'equazione chimica rappresenta anche quantitativamente l'eguaglianza fra il peso delle sostanze reagenti e quello delle sostanze formate, e perciò in ogni equazione deve essere verificata la legge della conservazione del peso. Ne deriva un mezzo per calcolare quali debbano essere i coefficienti in una data equazione; così ad es. l'equazione:

$$Na\,OH + Al\,Cl_3 = Al\,O_3\,H_3 + Na\,Cl$$

è errata poichè la legge di Lavoisier non è verificata dal momento che, ad es., nel primo membro troviamo un solo atomo di ossigeno mentre ve ne sono 3 nel secondo membro. È invece esatta l'equazione:

$$3\,Na\,OH + Al\,Cl_3 = Al\,O_3\,H_3 + 3\,Na\,Cl$$

in cui gli atomi dei singoli elementi si trovano in egual numero in entrambi i membri. Il calcolo dei coefficenti si conduce per tentativi o applicando il metodo seguente: si abbia ad es. l'equazione

$$x\,Cu + y\,H_2\,SO_4 = z\,Cu\,SO_4 + t\,H_2\,O + u\,SO_2$$

in cui x, y, z, t e u sono i coefficenti incogniti. Riferendoci a ciascun elemento possiamo scrivere le seguenti equazioni algebriche:

(*) Alcuni chimici, come lo Schmidt e da noi i prof. Spica e R. Salvadori hanno proposto di sostituire, nelle equazioni chimiche, il segno dell'eguaglianza con il segno $\longrightarrow$, che vien chiamato *segno di trasformazione*. Il prof Nasini crede più vantaggioso il segno $\rightleftharpoons$. Pur essendo favorevole a cotesta sostituzione, io continuerò, per ovvie ragioni didattiche, a far uso del segno dell'eguagliauza.

$$\begin{aligned} Cu &\ldots\ldots\ldots\ldots x = z \\ H &\ldots\ldots\ldots\ldots 2y = 2t \\ S &\ldots\ldots\ldots\ldots y = z + u \\ O &\ldots\ldots 4y = 4z + t + 2u \end{aligned}$$

Si hanno così 4 equazioni fra 5 incognite, di cui una può esser scelta arbitrariamente. Supponendo $z = 1$ avremo il sistema:

$$\begin{aligned} x &= 1 \\ 2y &= 2t \\ y &= 1 + u \\ 4y &= 4 + 2u + t \end{aligned}$$

da cui si deduce che $x = 1$, $y = 2$, $z = 1$, $t = 2$ e $u = 1$ quindi l'equazione sarà:

$$Cu\,SO_4 + 2\,H_2\,SO_4 = Cu\,SO_4 + 2\,H_2\,O + SO_2$$

Ponendo $y = 1$ si arriva allo stesso risultato; infatti si ottengono i valori:

$$x = \frac{1}{2} \quad y = 1 \cdot z = \frac{1}{2} \quad t = 1 \quad u = \frac{1}{2}$$

e l'equazione diventa:

$$\frac{1}{2}\,Cu\,SO_4 + H_2\,SO_4 = \frac{1}{2}\,Cu\,SO_4 + H_2\,O + \frac{1}{2}\,SO_2$$

che, moltiplicando ambo i membri per 2 onde sopprimere i denominatori, si riduce a quella sopra scritta.

Leggi delle proporzioni costanti e delle proporzioni multiple. — L'esperienza ha dimostrato che nelle sostanze chimiche ben definite, gli elementi costituenti sono sempre nelle stesse proporzioni, qualunque sia l'origine della sostanza. Così 100 gr. di acqua contengono 11,11 gr. di idrogeno e 88,89 di ossigeno; in 100 gr. di acido cloridrico sono contenuti invariabilmente 2,8 gr. idrogeno e 97,2 gr. di cloro. Da questi fatti il Proust (1801-1806) dedusse la *legge delle proporzioni costanti o definite*, che enunceremo così: *un determinato corpo composto contiene gli elementi componenti sempre in proporzione fissa ed invariabile.*

Questa invariabilità delle proporzioni ponderali costituisce una differenza caratteristica fra la combinazione e la miscela,

come abbiamo detto a pag. 20, poichè riesce evidente che il rapporto di peso secondo cui gli elementi si trovano in un composto è pure quello secondo cui gli stessi elementi si uniscono chimicamente per formare il composto.

Se ora consideriamo le composizioni centesimali di alcune sostanze composte, ad es. quelle dell'acqua e dell'acido cloridrico e le riferiamo tutte ad uno qualunque dei componenti preso come unità, per es. a una parte di idrogeno, avremo le seguenti proporzioni:

11,11 di H : 88,89 di O = 1 di H : x di O $\quad x = 8$ circa
2,8 di H : 97,2 di Cl = 1 di H : y di Cl $\quad y = 35,5$ »

cioè nell'acqua 1 p. in peso di idrogeno si combina con 8 p. in peso di ossigeno, e nell'acido cloridrico 1 p. in peso di idrogeno si combina con 35,5 p. in peso di cloro. Questi valori ottenuti per l'idrogeno, l'ossigeno, il cloro e quelli dedotti in modo analogo per gli altri elementi, prendono il nome di *pesi di combinazione* o *equivalenti chimici,* ed esprimono le quantità in peso di ogni elemento che equivalgono ad una parte di idrogeno e si uniscono o si sostituiscono scambievolmente nei composti chimici (legge di Richter).

Due elementi possono unirsi anche secondo più rapporti formando delle combinazioni che sono diverse fra loro, non per contenere una differente qualità di elementi, ma per contenerli in proporzione diversa. Così il carbonio combinandosi con l'ossigeno forma due composti: l'*ossido di carbonio* CO e l'*anidride carbonica* CO_2 la cui composizione centesimale è:

ossido di carbonio	anidride carbonica
carbonio 42,86°/₀	27,27°/₀
ossigeno 57,14 »	72,73 »

Riferendoci al peso di combinazione del carbonio, eguale a 12, avremo le proporzioni seguenti:

42,86 di C : 57,14 di O = 12 di C : x di O $\quad x = 16$
27,27 » » : 72,73 » » = 12 » » : y » » $\quad y = 32$

cioè 12 p. di carbonio si combinano nell'ossido di carbonio con 16 p. di ossigeno e nell'anidride carbonica con 32 p. di ossigeno. Quindi una quantità costante di un elemento (per es. un atomo)

si combina con una data quantità di un altro elemento (per es. un atomo) ovvero con una quantità doppia (per es. due atomi) o tripla, o quadrupla, ecc. e precisamente nel rapporto dei loro pesi di combinazione. Possiamo da ciò dedurre la *legge delle proporzioni multiple* enunciata nel 1806 da Dalton: *due elementi possono combinarsi secondo parecchi rapporti, ma le quantità di un elemento, rispetto ad una quantità fissa dell'altro, stanno in rapporti espressi da numeri interi semplici,* sono cioè multipli semplici di tale quantità fissa, intendendo per numeri interi semplici i primi termini della serie naturale dei numeri 1, 2, 3, 4,....

La teoria atomica trova conferma in queste leggi fondamentali della chimica; poichè la combinazione è un'unione di atomi, cioè di particelle indivisibili, le quali hanno per ciascun elemento un peso determinato, è chiaro che siano costanti i rapporti in peso secondo cui gli elementi si combinano (legge delle proporzioni costanti) e sia espresso da numeri interi semplici il numero degli atomi di una sostanza semplice che si uniscono ad un atomo di un elemento dato (legge delle proporzioni multiple). Inoltre i pesi di combinazione debbono essere evidentemente funzioni molto semplici dei pesi atomici delle relative sostanze semplici.

Problemi stechiometrici. — Le formole e le equazioni chimiche ci permettono di risolvere alcune importanti questioni, che si comprendono sotto il nome di *problemi stechiometrici,* cioè di problemi che studiano i rapporti ponderali e volumetrici secondo cui avvengono le combinazioni chimiche.

Ad es. dalla formola di una sostanza si può dedurre, conoscendo il peso molecolare, la composizione centesimale, cioè sapere la quantità di ciascun elemento che entra in 100 p. in peso della sostanza. Nel caso dell'anidride solforosa SO_2 si ha:

$$\begin{array}{lll} \text{Peso atomico . . S} & = & 32{,}06 \\ \text{» \quad » \quad . . } O_2 & = & 32{,}00 \ (16 \times 2) \\ \text{Peso molecolare } SO_2 & = & 64{,}06 \end{array}$$

e dalle proporzioni:

$$\begin{array}{l} 64{,}06 \text{ di } SO_2 : 32{,}06 \text{ di S} = 100 : x \\ 64{,}06 \text{ di } SO_2 : 32 \text{ di O} \quad = 100 : y \end{array}$$

si ottiene:

$$x = 50{,}04 \text{ di S}$$
$$y = 49{,}96 \text{ di O}$$

cioè 100 p. in peso di anidride solforosa contengono 50,04 p. di zolfo e 49,96 p. di ossigeno.

Nota la composizione centesimale di una sostanza se ne può dedurre la formola minima, dividendo il peso percentuale di ciascun elemento componente per il suo peso atomico allo scopo di ottenere il rapporto semplice fra il numero degli atomi costituenti la molecola. Così avendosi la seguente composizione centesimale:

carbonio	52,17 %
idrogeno	13,04
ossigeno	34,79

dividendo ciascuna di queste quantità per il peso atomico del corrispondente elemento (12 per il carbonio, 1 per l'idrogeno e 16 per l'ossigeno) si ottengono:

carbonio	52,17 : 12 = 4,33
idrogeno	13,04 : 1 = 13,04
ossigeno	34,79 : 16 = 2,18

cioè gli atomi di questi tre elementi debbono stare nella molecola della sostanza (alcool etilico) come 4,33 : 13,04 : 2,18, ossia semplificando (dividendo per 2 e trascurando i decimali) come 2 : 6 : 1. Quindi la formola più semplice di questa sostanza è $C_2 H_6 O$. (*)

Data infine un'equazione chimica ci è possibile calcolare *a priori* quali debbano essere le proporzioni delle sostanze reagenti da impiegare per ottenere una quantità voluta dei prodotti della

(*) Per avere la vera formola si deve cercare sperimentalmente, con i metodi che saranno descritti in seguito, il peso molecolare e vedere se corrisponde alla formola minima o se essa va raddoppiata, triplicata, ecc. Nel nostro caso il peso molecolare dedotto con l'esperienza è 46, eguale cioè a quello ottenuto sommando i pesi degli atomi dei singoli elementi contenuti nella formola $C_2 H_6 O$, quindi questa è realmente la formola della sostanza esaminata. Se invece si fosse ottenuto sperimentalmente il peso molecolare 138 (46 × 3), la formola sarebbe $C_6 H_{18} O_3$.

reazione. Avendosi ad es. l'equazione: $S+O_2 = SO_2$, vogliamo conoscere la quantità di zolfo che si deve bruciare per ottenere 120 p. di anidride solforosa; la proporzione:

$$32{,}06 : 64{,}06 = x : 120$$

ci dà $x = 60{,}05$ p. di zolfo da bruciare.

La stechiometria ha quindi grande importanza pratica; essa è la base di tutte le operazioni analitiche ed è applicata costantemente nell'industria chimica, permettendo di calcolare *a priori* le proporzioni delle materie prime da impiegare e il rendimento teorico, cioè la quantità dei prodotti che si debbono ottenere.

Tabella dei simboli e dei pesi atomici degli elementi

(fissati dalla Commissione internazionale).

O = 16

Nome dell'elemento	Simbolo	Peso atomico	Nome dell'elemento	Simbolo	Peso atomico
Alluminio . . .	Al	27,10	Molibdeno . . .	Mo	96,00
Antimonio . . .	Sb	120,20	Neodimio . . .	Nd	144,30
Argento	Ag	107,88	Neo	Ne	20,20
Argo	Ar	39.88	Nichelio	Ni	58,68
Arsenico	As	74,96	Niobio.	Nb	93,10
Azoto	N	14,01	Niton	Nt	222,40
Bario	Ba	137,37	Olmio	Ho	163,50
Berillio o Glucinio	Be	9,10	Oro.	Au	197,20
Bismuto	Bi	208,00	Osmio.	Os	190,90
Boro	B	11,00	Ossigeno. . . .	O	16,00
Bromo	Br	79,92	Palladio	Pd	106,70
Cadmio	Cd	112,40	Piombo	Pb	207,10
Calcio	Ca	40,07	Platino	Pt	195,20
Carbonio	C	12,05	Potassio	K	39,10
Cerio	Ce	140,25	Praseodimio . .	Pr	140,90
Cesio	Cs	132,81	Radio	Ra	226,00
Cloro	Cl	35,46	Rame	Cu	63,57
Cobalto	Co	58,97	Rodio	Rh	102,90
Cripto.	Kr	82,92	Rubidio	Rb	85,45
Cromo.	Cr	52,00	Rutenio	Ru	101,70
Disprosio. . . .	Dy	162,50	Samario	Sm	150,40
Elio	He	4,00	Scandio	Sc	44,10
Erbio	Er	167,70	Selenio	Se	79,20
Europio	Eu	152,00	Silicio.	Si	28,30
Ferro	Fe	55,84	Sodio	Na	23,00
Fluoro.	F	19,00	Stagno	Sn	118,70
Fosforo	P	31,04	Stronzio	Sr	87,63
Gadolinio . . .	Gd	157,30	Tallio	Tl	204,00
Gallio	Ga	69,90	Tantalio	Ta	181,50
Germanio . . .	Ge	72,50	Tellurio	Te	127,50
Idrogeno. . . .	H	1,008	Terbio.	Tb	159,20
Indio	In	114,8	Titanio	Ti	48,10
Iodio	I	126,92	Torio	Th	232,40
Iridio	Ir	193,10	Tulio	Tu	168,50
Itterbio	Yb	173,50	Tungsteno o Wolframio	W	184,00
Ittrio	Y	88,70	Uranio	U	238,20
Lantanio. . . .	La	139,00	Vanadio	Va	51,00
Litio	Li	6,94	Xeno	X	130,20
Lutezio	Lu	175,00	Zinco	Zn	65,37
Magnesio. . . .	Mg	24,32	Zirconio	Zr	90,60
Manganese . . .	Mn	54,93	Zolfo	S	32,06
Mercurio	Hg	200,60			

CAPITOLO II.

La determinazione dei pesi molecolari e atomici.

Gli stati di aggregazione. — Le sostanze possono essere solide, liquide o gasose; questi tre modi di presentarsi sono detti *stati fisici* o *di aggregazione.*

Le sostanze solide posseggono, ad una temperatura e pressione costante, un volume e una forma propria dovuta alla grande aderenza (forza di coesione) delle loro molecole; le moderate variazioni di temperatura e di pressione non modificano sensibilmente la loro forma e il loro volume. Le sostanze liquide hanno invece un dato volume, ma assumono la forma del recipiente in cui son poste, poichè la forza di coesione non tiene più rigidamente unite le loro molecole, onde esse sono scorrevoli le une sulle altre e sono separabili con lieve sforzo; le variazioni di temperatura e di pressione sono risentite più che nei solidi. Nelle sostanze gasose la forma e il volume dipendono dal recipiente che le contiene, poichè, essendo quasi nulla la forza di coesione, le molecole sono libere, indipendenti le une dalle altre; i gas risentono facilmente le variazioni, anche piccole, della pressione e della temperatura.

Le sostanze solide sono *dure* se non si lasciano rigare facilmente, come il quarzo, il ferro, il diamante, altrimenti sono *tenere*, come il gesso, il cuoio, ecc.; se sono deformate dalle forze esterne, ma al cessare di queste ritornano nella forma e nel volume primitivo si dicono *elastiche*, come l'acciaio, l'avorio, il caucciù; se la deformazione è invece permanente vengon chiamate *plastiche,* come l'argilla, la cera. *Malleabili* sono le sostanze che, come l'oro, il rame, si possono ridurre in fogli sottili, *duttili* quelle che si lasciano tirare in fili di piccolo diametro, ad es. il platino, l'argento. Le sostanze solide si dicono *cristallizzate* quando posseggono forme poliedriche più o meno regolari, *amorfe* quando sono prive di forma geometrica; la forma cristallina è un carattere importante per riconoscere le sostanze, poichè essa è in intima relazione con la natura chimica della sostanza.

A causa della mobilità delle molecole i liquidi e i gas sono compresi sotto il nome generale di *fluidi*; ma per quanto concerne tale mobilità si deve osservare che essa ha valori diversi nei vari liquidi, poichè in alcuni come gli oli, la glicerina, l'acido solforico, è assai piccola per una speciale resistenza interna di attrito, che vien detta *viscosità*. Questi liquidi sono in conseguenza chiamati *vischiosi* e segnano il passaggio allo stato solido. Nei fluidi si dimostra sperimentalmente che un'azione esercitata in un qualsiasi punto si propaga egualmente in tutte le direzioni; le sostanze che posseggono questo carattere sono chiamate *isotrope*, e vengono dette *anisotrope* quelle in cui le azioni esercitate si propagano in modo diverso a seconda delle direzioni e variano in conseguenza le proprietà con il variare delle direzioni. Le sostanze solide amorfe, come il vetro, sono anche esse isotrope e si differenziano dai liquidi, perchè posseggono una vischiosità molto forte; le sostanze solide cristalline sono invece anisotrope.

Cambiamento di stato fisico. — Le sostanze possono passare più o meno facilmente da uno stato di aggregazione ad un altro. Sottoposte ad un progressivo riscaldamento le sostanze solide diventano liquide; il fenomeno prende il nome di *fusione*, mentre si chiama *solidificazione* il processo inverso per cui una sostanza liquida diviene solida quando è convenientemente raffreddata. Tutte le sostanze sono fusibili, ma quelle che fondono a temperatura elevatissima si dicono *refrattarie*, come il carbonio, l'ossido di magnesio, ecc. Per riscaldamento le sostanze amorfe si rammolliscono poco a poco e passano quindi gradatamente allo stato liquido, come la cera, il ferro, ecc.; le sostanze cristallizzate invece diventano repentinamente liquide ad una data temperatura, la quale prende il nome di *punto di fusione*. Le diverse sostanze, quando sono allo stato puro, presentano un punto di fusione loro proprio, che ne permette la caratterizzazione. Il punto di fusione coincide con quello di solidificazione, cioè con la temperatura alla quale il corpo liquido solidifica; in altre parole a questa temperatura coesistono le due fasi: solida e liquida.

Il passaggio dallo stato liquido al gasoso prende il nome di *vaporizzazione* e si chiamano *vapori* i gas che si originano in

tale cambiamento di stato fisico (*). Se la produzione dei vapori avviene lentamente e soltanto dalla superficie la vaporizzazione è detta più propriamente *evaporazione*; se invece la produzione dei vapori avviene in tutti i punti della massa liquida e questa è in movimento si ha *l'ebollizione*. Un liquido è chiamato *volatile* se evapora facilmente alla temperatura ordinaria, ad. es. alcool, benzina, ecc.; è detto *fisso* se la produzione dei vapori è minima alla temperatura ordinaria, come il mercurio, l'olio, l'acido solforico. Esiste per ogni sostanza liquida una temperatura costante, detta *punto di ebollizione*, alla quale passa repentinamente allo stato gasoso; il punto di ebollizione permette quindi la differenzazione delle varie sostanze chimiche.

Raffreddando e comprimendo convenientemente un gas o un vapore esso *liquefa* cioè passa allo stato liquido; il fenomeno è detto *liquefazione* e la temperatura alla quale esso si compie o *punto di liquefazione*, corrisponde al punto di ebollizione, cioè a questa temperatura coesistono le due fasi: liquida e gasosa. La *distillazione*, mediante la quale si possono separare due o più liquidi mescolati valendosi del loro punto di ebollizione diverso (distillazione frazionata) o anche delle sostanze solide di facile vaporizzazione da altre meno vaporizzabili (distillazione secca), è una ebollizione seguita da una liquefazione; consiste nel riscaldare il liquido (o la miscela di sostanze solide) per convertirlo in vapore, che per successivo raffreddamento ritorna allo stato liquido.

Infine si chiama *sublimazione* il processo fisico che si riscontra nelle sostanze, le quali passano direttamente, per riscaldamento, dallo stato solido allo stato di vapore e viceversa; il passaggio allo stato liquido intermedio è così repentino, che

---

(*) Le sostanze gasose si distinguono in due gruppi: al primo appartengono i *gas*, cioè quelle sostanze che non si possono liquefare alla temperatura ordinaria, come l'idrogeno, l'ossigeno, l'anidride solforosa, ecc.; al secondo appartengono i *vapori*, cioè le sostanze gasose che alla temperatura ordinaria sono liquide o solide, come il vapor acqueo, il vapore di alcool, di benzina, di zolfo, ecc.

Si deve notare che nel linguaggio comune col nome di vapore si intende una miscela visibile all'occhio, dal color biancastro, di sostanze gasose e liquide, in cui le goccioline di liquido per la loro estrema finezza si depongono lentamente e non sono visibili ad occhio nudo. Nel linguaggio scientifico il vapore è sempre una sostanza gasosa, colorata o no (invisibile se incolora), priva di particelle liquide.

sfugge ai mezzi moderni di osservazione. Il prodotto della condensazione del vapore prende il nome di *sublimato,* es. sublimato corrosivo.

Teoria cinetica dei gas. — È noto che i gas esercitano una pressione sulle pareti dei recipienti che li contengono. Da che dipende ed a qual causa è dovuta questa pressione? Il merito di aver fornito una spiegazione soddisfacente a tale domanda spetta al Bernouilli (1740) e ai suoi discepoli, con la *teoria cinetica dei gas.* Si ammette che le molecole delle sostanze allo stato gasoso sono elastiche, sufficientemente distanti le une dalle altre per non attirarsi e costantemente animate da un movimento rettilineo, onde urtano fra loro e contro le pareti del recipiente; la somma degli urti contro le pareti costituisce appunto la pressione. Il numero degli urti è direttamente proporzionale alla velocità delle particelle (velocità che determina la temperatura del gas) e inversamente alla distanza delle pareti; cioè se in un dato volume e in un dato tempo, le molecole urtano n volte contro le pareti del vaso, comprimendo il gas a metà volume, rimanendo costante la velocità, le molecole urteranno $2\ n$ volte, poichè hanno metà cammino da percorrere e quindi eserciteranno una pressione doppia. Si deduce da qui la legge di Boyle o di Mariotte, studiata nella Fisica, enunciabile con le parole: *se la temperatura è costante, i volumi di un gas sono inversamente proporzionali alle pressioni a cui sono soggetti.*

Indicando con p_1 e p_2 due pressioni e con v_1 e v_2 i volumi corrispondenti di gas, la legge è anche rappresentata dalla espressione:

$$p_1\ v_1 = p_2\ v_2 = \text{costante}$$

cioè i prodotti dei valori della pressione per quelli dei volumi corrispondenti sono eguali.

Se confrontiamo le velocità molecolari di due gas diversi, è evidente che, in identiche condizioni, le molecole più leggere si muoveranno più rapidamente delle altre. Si dimostra infatti che le velocità molecolari dei gas variano in ragione inversa della radice quadrata della loro densità.

Le variazioni di volume nei gas dipendono pure, come abbiamo detto, dalla temperatura; infatti Gay-Lussac e Dalton,

verso il 1805, dimostrarono che: *a pressione costante, tutti i gas si dilatano egualmente per un egual aumento di temperatura.* Ogni aumento di un grado di temperatura produce l'aumento di $\frac{1}{273}$ del volume occupato dal gas a 0° C, aumento che prende il nome di *coefficiente di dilatazione* ed è uguale per tutti i gas. Indicandolo con la lettera a e chiamata v_0 il volume del gas alla temperatura di 0° C, e v_t il volume alla temperatura t, si deduce facilmente che:

$$v_t = v_0 (1 + a\ t). \quad [1]$$

La legge di Boyle e quella di Gay-Lussac sono compendiate nell'equazione:

$$p\ v = R\ T$$

conosciuta sotto il nome di *equazione generale dei gas*, la quale ci dice che la pressione p e il volume v di un gas sono proporzionali alla temperatura assoluta T (*), essendo R una costante, indipendente dalla natura chimica delle sostanze gasose.

Diffusione dei gas e dei vapori. — Prendiamo due gas di diversa densità, e mettiamoli in modo che il più leggero sia in alto; dopo un certo tempo i due gas sono mescolati anche se lasciati in quiete. Questo fenomeno prende il nome di *diffusione* e dipende dai movimenti delle molecole. La velocità con cui i gas si diffondono o *velocità di diffusione*, è evidentemente in rapporto diretto con la velocità molecolare, e poichè, come abbiamo sopra detto, questa è in ragione inversa alla radice quadrata delle densità dei gas, anche *la velocità di diffusione di un gas o di un vapore varia in ragione inversa della radice quadrata della sua densità.* Così l'idrogeno, che è 16 volte più leggero dell'ossigeno, si diffonde 4 volte più rapidamente dell'altro gas. La diffusione dei gas ha luogo anche attraverso a setti porosi: porcellana non verniciata, metalli riscaldati, lamine di caucciù, ecc.

Legge dei volumi di Gay-Lussac. — Se si combina un volume di idrogeno con egual volume di cloro si ottengono 2

(*) Si chiama *zero assoluto* la temperatura di - 273° C. e sono dette *temperature assolute T* le temperature contate a partire da questo zero; evidentemente la corrispodente temperatura centigrada t sarà data da $t = T - 273°$.

volumi di acido cloridrico allo stato gasoso; combinando ancora due volumi di idrogeno con un volume di ossigeno risultano 2 volumi di acqua allo stato di vapore. Nel primo caso il rapporto fra i volumi dei gas è 1: 1: 2, nel secondo è 2: 1: 2, cioè si hanno sempre rapporti fra numeri interi. Da queste esperienze il Gay-Lussac dedusse nel 1808 la *legge dei volumi,* così espressa: *i gas o i vapori, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione, si combinano secondo rapporti di volumi espressi da numeri interi, ed è pure espresso da un numero intero, rispetto ai volumi dei gas o vapori combinati, il rapporto del volume del gas o vapore formato.*

Ipotesi di Avogadro. — Calcolando quindi il peso di un volume di ossigeno rispetto a quello dell'idrogeno preso come unità, si ottiene il numero 16, che è il doppio del peso di combinazione dell'ossigeno. In generale si ottengouo valori eguali o multipli dei pesi di combinazione. Da ciò si deduce che in volumi eguali di gas, alle stesse condizioni di temperatura e pressione, sono contenuti egual numero di pesi di combinazione e cioè anche, come fece il Berzelius, egual numero di atomi. Ma l'esperienza ci dimostra l'erroneità di quest'ultima deduzione.

Infatti, più sopra abbiamo detto che un volume di idrogeno e un volume di cloro si combinano dando due volumi di acido cloridrico. Se in egual volumi di idrogeno e di cloro son contenuti egual numero di atomi, l'acido cloridrico dovrebbe contenere dei mezzi atomi, poichè ciascuna sua particella è formata da idrogeno e da cloro e il numero delle particelle di acido cloridrico è doppio di quello delle particelle di idrogeno e di cloro. Ma l'esistenza di frazioni di atomi è in contraddizione con la definizione che abbiamo data dell'atomo. Se invece ammettiamo che volumi eguali di idrogeno e di cloro contengono egual numero di molecole (formate da due atomi), si comprende che una molecola di idrogeno combinandosi con una molecola di cloro, darà origine a due molecole di acido cloridrico, cioè questo composto occuperà un volume somma di quello dei gas componenti, come appunto ci dice l'esperienza.

Inoltre, poichè gli stessi volumi dei gas si comportano identicamente per eguali variazioni di pressione (legge di Boyle e Mariotte) e di temperatura (legge di Gay-Lussac), essi debbono esser costituiti analogamente, ossia da molecole egualmente di-

stribuite, in altre parole debbono contenere un egual numero di molecole.

Si può quindi enunciare il principio reso noto nel 1811 dal fisico Amedeo Avogadro e più tardi dall'Ampère: *volumi eguali di gas semplici e composti, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione, contengono egual numero di molecole.*

Se con le lettere v, n, p e d indichiamo rispettivamente il volume di un gas, il numero delle molecole contenute in quel volume, il peso di una molecola e la densità del gas (cioè il peso di un litro di gas riferito all'unità di densità) e con v_1, n_1, p_1 e d_1 indichiamo il volume, il numero delle molecole, il peso molecolare e la densità di un altro gas, poichè il peso di una molecola del gas è eguale al peso complessivo del gas $v \times d$, diviso per il numero delle molecole n, avremo le due eguaglianze:

$$p = \frac{v \times d}{n}$$

$$p_1 = \frac{v_1 \times d_1}{n_1}$$

e dividendole membro a membro:

$$\frac{p}{p_1} = \frac{v \times d \times n_1}{v_1 \times d_1 \times n}$$

Se è vera la legge di Avogadro, cioè se $v = v_1$ e $n = n_1$ tale espressione si riduce a:

$$\frac{p}{p_1} = \frac{d}{d_1} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

cioè *il rapporto fra la densità delle sostanze gasose è eguale al rapporto fra i loro pesi molecolari.*

Nota quindi la densità dei gas, la quale si determina sperimentalmente con i metodi indicati dalla Fisica (*), è facile

---

(1) La densità dei gas è data dal rapporto fra il peso di un dato volume di gas e il peso di un egual volume di aria, misurato nelle stesse condizioni di temperatura e pressione. Si determina ordinariamente col metodo ideato da Vittorio Meyer (1878), il quale consiste nel riscaldare un dato peso di sostanza ad una temperatura sufficiente per gassificarla, misurando in seguito il volume di aria spostata dal vapore, deducendone il peso e facendo il rapporto fra i due pesi. Moltiplicando la densità rispetto all'aria per 14,43 (densità dell'aria rispetto all'idrogeno), si ottiene la densità della sostanza gasosa riferita all'idrogeno.

determinare il rapporto dei rispettivi pesi molecolari e, se si prende come unità di misura la densità d_1 e il peso molecolare p_1 di un dato gas, l'espressione (1) ci permette di calcolare il peso molecolare p di qualunque sostanza gasosa, misurando semplicemente la densità d di questa sostanza riferita al gas unitario.

Per molti anni si sono prese come unità di misura la densità dell'idrogeno e il suo peso molecolare, cioè si è fissato $d_1 = 1$ e $p_1 = 2$ (essendo 1 il valore del peso atomico dell'idrogeno e la sua molecola risultando formata da due atomi), per cui dalla (I) risulta:

$$p = 2\,d$$

cioè *il peso molecolare di una sostanza gasosa è eguale al doppio della sua densità riferita all'idrogeno.* Ma dal 1908 è stato deciso per ragioni d'ordine pratico, di prendere come gas unitario *un gas ideale, che si suppone 32 volte più leggero dell'ossigeno*, e chiamato *gas normale.* Facendo allora $p_1 = 1$ e $d_1 = 1$, l'espressione (1) diventa:

$$p = d$$

cioè *il peso molecolare di una sostanza considerata allo stato gasoso è eguale alla sua densità riferita al gas normale.* E poichè in pratica si calcolano le densità dei gas riferendole a quelle dell'aria, la cui densità rispetto al gas normale è 28,9, si avrà che *il peso molecolare* di un gas è eguale a 28,9 volte la sua densità riferita all'aria.

Quando si vuole determinare il peso molecolare con questo metodo, che possiamo chiamare *vaporimetrico*, si deve dapprima, se non lo è già, trasformare per riscaldamento la sostanza in gas, poi misurarne la densità riferita al gas normale: il valore di questa densità ci dà subito il peso molecolare della sostanza. Così essendo 32 il valore della densità dell'ossigeno rispetto al gas normale, sarà pure espresso dalla cifra 32 il suo peso molecolare, il quale viene fissato come unità di misura per il calcolo dei pesi molecolari delle sostanze.

Il volume occupato da un grammo del gas normale è stato calcolato pari a litri 22,412 a 0° C. e a 760 mm. di pressione. In conseguenza il peso molecolare espresso in grammi di qualsiasi sostanza gasosa è eguale al peso del volume di litri 22,412 occupati dall'identica sostanza, sempre alla temperatura di 0° C.

e alla pressione ordinaria; esso prende il nome di *grammo-molecola*. Ad es. una grammo-molecola di ossigeno equivale a 32 gr. e una di acido solforico a 98 gr.

Il numero delle molecole contenute a 0° e alla pressione normale in una grammo-molecola di qualsivoglia sostanza gasosa, è una quantità costante; essa prende il nome di *costante di Avogadro* ed è stata calcolata pari a 7×10^{23} molecole, il che ci dà un'idea della piccolezza delle molecole: ogni cc. di aria che respiriamo, contiene 30 miliardi di miliardi di molecole.

Dissociazione termica. — Accade per parecchie sostanze solide o liquide, quali il cloruro ammonico, il pentacloruro di fosforo, l'acido solforico, ecc., di trovare con il metodo sopradescritto un peso molecolare diverso da quello che si ottiene in altro modo, ad es. sommando i pesi degli atomi costituenti la molecola. Così per il cloruro ammonico, la cui formola è NH_4Cl, il peso molecolare ottenuto facendo la somma dei pesi atomici dei costituenti è 53,5; mentre quello calcolato moltiplicando per 28,9 la sua densità riferita all'aria è circa 26,5.

La spiegazione di queste eccezioni si ha nel fatto che coteste sostanze, sottoposte al riscaldamento per trasformarle allo stato gasoso, non si mantengono inalterate allo stato di vapore, ma subiscono una decomposizione, la quale aumenta con il crescere della temperatura, e diminuisce sino ad annullarsi quando la temperatura si abbassa. Questa decomposizione prende il nome di *dissociazione termica* e si chiama *grado di dissociazione* il rapporto, costante per ogni temperatura, fra la quantità delle molecole dissociate e la proporzione iniziale delle molecole intiere.

In queste condizioni la densità della miscela gasosa ottenuta, detta *densità anomala*, è diversa da quella che si dovrebbe avere se la sostanza non si dissociasse e quindi il peso molecolare dedotto da tale densità fornisce un valore inesatto. Nel caso che la dissociazione sia completa, il peso molecolare sarà ridotto alla metà, ad un terzo, ecc. del valore teorico a seconda che il numero delle molecole delle sostanze provenienti dalla dissociazione è doppio, triplo,.... di quello della sostanza primitiva. Ad es. ogni molecola di cloruro ammonico, allorchè trovasi allo stato di vapore e alla temperatura in cui la dissociazione è completa (circa 1040° C.) è scissa in una molecola di ammoniaca NH_3 e

una molecola di acido cloridrico HCl, cioè da una molecola del composto primitivo ne prendono origine due, le quali debbono occupare un volume doppio; la densità che è inversamente proporzionale al volume, si riduce alla metà e il peso molecolare è quindi la metà di quello richiesto dalla formola.

Pressione osmotica. — Se si pone un cristallo di solfato di rame in un recipiente contenente dell'acqua, si osserva dopo qualche tempo che la sostanza solida si è disciolta e si trova distribuita uniformemente in tutto il liquido solvente; si è ottenuta così una soluzione acquosa del solfato di rame. Perchè avvenga la dissoluzione, è evidentemente necessario l'intervento di una forza che agisca in direzione opposta al peso della sostanza e la obblighi a portarsi in tutte le direzioni attraverso la massa liquida. Il fenomeno descritto corrisponde alla diffusione che si verifica nelle sostanze gasose e cotesta forza, chiamata *pressione di diffusione* o meglio *pressione osmotica,* è analoga alla pressione dei gas.

La diffusione nei liquidi si può anche osservare in altro modo. Sovrapponendo, ad es., dell'acqua pura ad una soluzione concentrata di zucchero, si riscontra, anche se tutto rimane in quiete, un passaggio di zucchero dalla soluzione concentrata all'acqua, fino a che la soluzione ha una composizione uniforme in tutta la massa. Si ha dunque trasporto di particelle del corpo solido dal basso all'alto del liquido. Se la soluzione zuccherina e l'acqua sono separate da una membrana, che lascia passare l'acqua e non lo zucchero (membrana semipermeabile), le molecole di zucchero urteranno la membrana, tentando di attraversarla ed eserciteranno su di essa una pressione, la quale è appunto la pressione osmotica. Il fenomeno fisico della diffusione dei liquidi attraverso una membrana, prende il nome di *osmosi* e fu osservato per il primo dall'abate Nollet (1784). Funzionano da membrane *semipermeabili*, che lasciano passare solo il solvente e trattengono le sostanze solide disciolte, le membrane animali e vegetali, e secondo Traube il ferrocianuro di rame; con quest'ultimo si può preparare una membrana semipermeabile, facendolo formare nei pori di un vaso di porcellana porosa (vaso da pile) immerso prima in una soluzione di solfato di rame e poi in un'altra di ferrocianuro di potassio.

Misurando la pressione osmotica, si riconosce con il Van't Hoff (1886) che la pressione osmotica è proporzionale alla concentrazione della soluzione (*) e alla temperatura, varia a seconda della natura della sostanza disciolta; *ma soluzioni che contengono disciolto, in egual volume, egual numero di molecole esercitano alla stessa temperatura, la stessa pressione osmotica* e si dicono *isotoniche.* In altre parole, se la temperatura rimane costante, volumi eguali di soluzioni esercitanti la medesima pressione osmotica, contengono egual numero di molecole. Questa legge corrisponde quindi al principio di Avogadro e lascia intravedere una spiccata analogia fra i gas e le sostanze disciolte.

Soluzioni contenenti in egual volume lo stesso numero di molecole di sostanza disciolta, cioè *soluzioni equimolecolari,* si preparano sciogliendo in egual volume di solvente, una grammomolecola della sostanza, cioè una quantità di sostanza espressa dal suo peso molecolare misurato in grammi.

Le leggi del Van't Hoff si verificano esattamente soltanto nelle *soluzioni diluite,* in cui la misura della pressione osmotica permette di calcolare il peso molecolare delle sostanze disciolte.

Criometria. — Assai interessante è lo studio delle soluzioni in rapporto alla loro temperatura di congelamento. Dal 1788 era noto che il punto di congelamento di un liquido vien abbassato quando vi si scioglie una sostanza qualsivoglia; il fenomeno venne studiato, fra altri, dal Raoult, il quale enunciò le leggi della criometria, che noi riassumeremo sotto questa forma:

I) *gli abbassamenti del punto di congelamento, per la stessa sostanza sciolta nell'identico solvente, sono proporzionali alla concentrazione;*

II) *soluzioni equimolecolari di sostanze diverse nello stesso solvente hanno un egual abbassamento del punto di congelamento.*

Indicando con p il peso in gr. di sostanza disciolta in 100 gr. di solvente e con a l'abbassamento del punto di congelamento, cioè la differenza fra il punto di congelamento del solvente puro e quello della soluzione, il rapporto $\frac{a}{p}$ ci dà l'ab-

(*) Si chiama *concentrazione* di una soluzione la quantità in grammi di sostanza sciolti in 100 gr. di solvente; essa esprime anche il numero delle molecole di sostanza contenute in un dato peso di liquido solvente.

bassamento dovuto a un solo gr. di sostanza; moltiplicandolo per il peso molecolare m della sostanza si ottiene l'*abbassamento molecolare*, cioè l'abbassamento dovuto a una grammo-molecola della sostanza. Per la seconda legge sopracitata tale abbassamento molecolare è costante purchè non vari il solvente, per cui indicandolo con K avremo: $\frac{a\,m}{p} = K$, da cui $m = K\,\frac{p}{a}$ Noto il valore K per un dato solvente, il peso molecolare della sostanza si determina quindi facilmente; il valore di K si calcola sperimentalmente sciogliendo in 100 gr. di quel determinato solvente p gr. di una sostanza di cui sia già noto il peso molecolare m e misurando poi col termometro l'abbassamento a. Si trova così per i principali solventi:

	Temperatura di congelamento	valore di K
Acqua	0° C.	18,80
Acido acetico	16°,7	38,50
Benzene	5°,5	48,60
Fenolo	39°	74,40

Anche le leggi di Raoult si verificano bene soltanto con le soluzioni diluite, aventi al massimo una concentrazione del 5°/₀.

Ebulliometria. — Un liquido entra in ebollizione solo quando la tensione esercitata dal suo vapore è eguale alla pressione atmosferica e se il liquido è puro il punto di ebollizione ha un valore fisso, purchè la pressione rimanga costante. Ma se nel liquido sciogliamo una sostanza, il punto di ebollizione viene inalzato e la tensione del vapore subisce invece un abbassamento.

Questi due fenomeni sono regolati da leggi analoghe a quelle di Raoult:

I) *gli abbassamenti della tensione di vapore e gli innalzamenti del punto di ebollizione, per una data sostanza e per un dato solvente, sono proporzionali alla concentrazione della soluzione;*

II) *soluzioni equimolecolari di sostanze diverse nello stesso solvente hanno egual abbassamento della tensione di vapore ed egual inalzamento del punto d'ebollizione.*

Anche in questo caso, se p indica in gr. il peso di sostanza disciolta in 100 gr. di solvente, i l'innalzamento del punto di ebollizione, cioè la differenza tra il punto di ebollizione della

soluzione e quella del solvente puro, e m il peso molecolare della sostanza, avremo $\frac{i \times m}{p} = K_1$ da cui $m = K_1 \frac{p}{i}$ nella quale K_1 è *l'innalzamento molecolare*, cioè l'innalzamento dovuto ad una grammo molecola di sostanza. Esso è una quantità costante per ogni solvente e può venir determinata sperimentalmente adoperando una sostanza di cui si conosca il peso molecolare; si trova così per i comuni solventi:

	Punto di ebollizione	Valore di K_1
Acqua	100° C	5,20
Alcool etilico	78°	11,40
Acido acetico	118°	25,10
Benzene	80°	26,50

Il metodo ebulliometrico per la determinazione dei pesi molecolari è meno adoperato di quello criometrico, poichè questo presenta minori difficoltà sperimentali.

Dissociazione elettrolitica delle soluzioni. — La determinazione del peso molecolare di una sostanza fatta misurando l'abbassamento del punto di congelamento o l'inalzamento del punto di ebollizione, conduce sovente a dei valori inferiori di quelli ottenuti in altro modo. Per es., il peso molecolare del cloruro sodico *Na Cl*, ottenuto sommando i pesi atomici del sodio e del cloro, è 58,5; determinandolo criometricamente con la misura dell'abbassamento del punto di congelamento della sua soluzione acquosa si ottiene un valore presso a poco eguale alla metà, come se le molecole di cloruro di sodio fossero divise in due.

Una spiegazioue razionale di questo fatto venne data nel 1887 dal fisico svedese Svante Arrhénius, il quale dimostrò che tutte le eccezioni erano presentate da soluzioni conduttrici della corrente elettrica, capaci di decomporsi per il passaggio di questa, cioè da elettroliti (*).

(*) I conduttori della corrente elettrica si distinguono in due classi: *conduttori di prima classe* quelli che si lasciano attraversare dalla corrente senza decomporsi, ad es. i metalli; *conduttori di seconda classe* o *elettroliti* quelli in cui la corrente elettrica libera i corrispondenti ioni, ad es. le soluzioni acquose di acidi, basi energiche e sali da essi formati. Con l'elevarsi della temperatura la conducibilità diminuisce nei conduttori di prima classe, mentre cresce negli elettroliti. L'acqua pura non conduce bene l'elettricità, ma diventa un buon elettrolito quando vi si scioglie un acido, o una base o un sale dissociabile.

La classica esperienza di Guglielmo Nicholson e di sir Antonio Carlisle sulla decomposizione elettrolitica dell'acqua fatta nel 1801 e gli studi susseguenti di Humphry Davy, di Faraday, sull'azione chimica esercitata dalla corrente elettrica, hanno chiaramente dimostrato che il passaggio di una quantità, sia pur piccolissima, di corrente elettrica in una soluzione, è sempre accompagnata da una decomposizione chimica appariscente, la quale prende il nome di *elettrolisi*. Alle due estremità del filo conduttore della corrente elettrica si raccolgono delle sostanze provenienti direttamente dal composto chimico disciolto o da reazioni chimiche originatesi fra le diverse molecole di sostanza poste in libertà. Si indicano con il nome di *elettrodi* le estremità dei due conduttori elettrici e particolarmente si denomina *catodo* l'elettrodo a potenziale più basso, cioè negativo, e *anodo* quello a potenziale più alto o positivo, per il quale entra l'elettricità nel recipiente. La soluzione conduttrice della corrente elettrica nella quale si manifesta la decomposizione della sostanza disciolta, si indica con il nome generico di *elettrolito*.

Per molto tempo è stata accettata, come spiegazione del fenomeno, l'opinione enunciata da Grotthus (1805) e poi da Faraday, per i quali la corrente elettrica provoca la decomposizione della sostanza disciolta in prodotti carichi gli uni di elettricità positiva, gli altri di elettricità negativa, che per la legge delle attrazioni fra le quantità di elettricità, sono attirati rispettivamente dal catodo e dall'anodo. Tali prodotti, chiamati *ioni*, vengono distinti in *cationi* e in *anioni* secondo che sono attirati dal catodo o dall'anodo. I cationi si contrassegnano con il segno + e gli anioni col segno —; ad es. un catione di sodio si indica con $\overset{+}{Na}$ e un anione di cloro con $\overset{-}{Cl}$.

Secondo il Faraday adunque, la corrente elettrica passando in una soluzione acquosa di cloruro sodico Na Cl ad es., decompone questo composto nei due ioni seguenti: un catione sodio $\overset{+}{Na}$ carico di elettricità positiva e un anione cloro $\overset{-}{Cl}$ carico negativamente, i quali sono attirati ai rispettivi elettrodi e qui per neutralizzazione della loro carica elettrica, passano allo stato di atomi: il sodio si libera al catodo, ove decompone immediatamente l'acqua con sviluppo di idrogeno; il cloro si svolge allo stato gasoso in bollicine sulla superfice dell'anodo.

Tale ipotesi venne criticata dal Clausius (1857), il quale fece giustamente rilevare che, se la corrente elettrica è la forza a cui è dovuta la decomposizione della sostanza nei suoi ioni, si deve necessariamente avere una corrente elettrica di intensità così piccola da essere incapace di decomporre la sostanza, cioè di vincere le forze attrattive di affinità che tengono uniti gli atomi nella molecola. Ora l'esperienza è in contraddizione con la concezione di Grotthus, poichè è chiaramente dimostrato che le correnti elettriche più piccole sono ancora capaci di provocare il fenomeno dell'elettrolisi.

La causa della decomposizione di una sostanza nei suoi ioni è da attribuirsi piuttosto al processo della dissoluzione della sostanza stessa nel solvente, cioè: *in un elettrolito la sostanza disciolta esiste sempre decomposta nei suoi rispettivi ioni e la corrente elettrica conduce esclusivamente agli elettrodi i prodotti della decomposizione.* Nella soluzione di cloruro sodico sopracitata si trovano quindi gli ioni $\overset{+}{Na}$ e $\overset{-}{Cl}$, originatisi man mano che il sale di sodio si scioglie nell'acqua e la corrente elettrica fatta passare in seguito li trasporta al catodo e all'anodo, ove, come dicemmo, per neutralizzazione della loro carica elettrica il sodio si libera allo stato metallico e il cloro si sviluppa come gas. Questa teoria, enunciata da Svante Arrhénius (1887), è chiamata *teoria della dissociazione elettrolitica* o *della ionizzazione* e definisce il ione come un atomo o un gruppo atomico libero, carico di elettricità e dotato di proprietà fisiche e chimiche ben diverse da quelle della sostanza ordinaria. Così il catione sodio $\overset{+}{Na}$ e l'anione cloro $\overset{-}{Cl}$ sono differenti dall'atomo sodio Na e dall'atomo cloro Cl; il catione sodio non decompone, ad es., l'acqua, sviluppando idrogeno, e l'anione cloro non possiede il colore giallo verdastro e l'odore sgradevole caratteristici dell'elemento allo stato molecolare. La causa di coteste differenti proprietà degli ioni deve attribuirsi alla loro carica elettrica, poichè è noto che le proprietà delle sostanze dipendono dalla quantità di energia che contengono. Allontanando negli ioni la carica elettrica, ciò che avviene agli elettrodi quando passa nell'elettrolito una corrente elettrica, essi si trasformano tosto in atomi e poscia in molecole e manifestano allora le proprietà che contraddistinguono le so-

stanze allo stato molecolare. La dissociazione elettrolitica non è una decomposizione di tutta la sostanza disciolta negli ioni rispettivi se non quando la soluzione è sufficientemente diluita. Nel caso più comune, essa è incompleta e il *grado di dissociazione*, cioè il rapporto fra il numero delle molecole dissociate e il numero totale delle molecole disciolte, è in ragione inversa alla concentrazione della soluzione.

L'elettricità che carica gli ioni non si manifesta esternamente, perchè nella dissociazione elettrolitica non prende origine mai un solo ione, ma si liberano sempre due ioni carichi di elettricità di segno contrario, le cui manifestazioni esterne si neutralizzano a vicenda. Così in una soluzione di cloruro di sodio, ciascuna molecola di sostanza libera un ione sodio carico positivamente e un ione cloro, che porta un eguale carica di elettricità, ma negativa e possiamo rappresentare la ionizzazione del cloruro di sodio con l'equazione:

$$Na\,Cl = \overset{+}{Na} + \overset{-}{Cl}$$

In una soluzione diluita di solfato di sodio $Na_2\,SO_4$, ciascuna molecola di sostanza dà origine, secondo l'equazione:

$$Na_2\,SO_4 = 2\,\overset{+}{Na} + \overset{-}{SO_4}$$

a due cationi di sodio e a un anione SO_4 (solfatoione).

Conseguentemente, allorchè si determina col metodo criometrico il peso molecolare di una sostanza, la cui soluzione sia un elettrolito, il numero delle molecole disciolte è sostituito, quando la dissociazione elettrolitica è completa, da un numero doppio, triplo, ecc. di ioni, onde l'abbassamento del punto di congelamento, il quale è proporzionale alla concentrazione, cioè al numero delle particelle esistenti in quel dato volume di liquido, diventa doppio, triplo, ecc. del valore normale e il peso molecolare, che è invece inversamente proporzionale all'abbassamento, si riduce alla metà, alla terza parte, ecc. del valore teorico. Ecco perchè, nel caso del cloruro sodico, si ottiene criometricamente un peso molecolare circa eguale alla metà di quello che si dovrebbe ottenere realmente. Se invece la sostanza, sciogliendosi in un dato solvente, sia per la natura della sostanza come per la natura del solvente, non dà origine ad una soluzione con-

duttrice dell'elettricità, cioè non subisce alcuna ionizzazione, si otterrà il valore normale per l'abbassamento del punto di congelamento e quindi anche il peso molecolare esatto.

Facciamo ancora notare che gli ioni non si dimostrano tutti carichi della stessa quantità di elettricità; così un catione di idrogeno possiede una carica elettrica corrispondente a $1,4 \times 10^{-19}$ coulomb. Questa è la quantità più piccola di elettricità che esiste libera e si ritiene indivisibile; essa accompagna il più piccolo ione e si chiama *elettrone*. Ammettendo che l'elettricità sia un fluido materiale, gli ioni sarebbero una combinazione chimica fra gli atomi o gruppi di atomi e gli elettroni. Esisterebbero *elettroni positivi*, indicati con il simbolo (+) ed *elettroni negativi*, indicati con il simbolo (—), corrispondenti al catione ed all'anione, mentre nelle molecole non dissociate, i due elettroni sono neutralizzati e formano il *neutrone*, indicato con (+) (—).

Ci occuperemo ancora degli elettroni nello studio delle sostanze radioattive.

Valenza degli elementi. — Il numero degli atomi di elementi diversi, che si uniscono per formare le molecole delle sostanze composte, non è arbitrario, ma è regolato dalla *valenza* o *atomicità*, la quale può definirsi come la *capacità di combinazione o di sostituzione che un atomo di un elemento possiede per un altro elemento*. Essa viene misurata prendendo come unità di riferimento l'idrogeno e si dicono *monovalenti* tutti gli elementi, di cui un atomo si combina o si sostituisce a un solo atomo di idrogeno. Sono *bivalenti*, *trivalenti*, *tetravalenti*, ecc., gli elementi che si combinano o si sostituiscono a 2, 3, 4, ecc., atomi di idrogeno o di un altro elemento monovalente. Non si conoscono fino ad oggi elementi con valenza superiore ad otto.

Se confrontiamo le seguenti formole di sostanze composte: $H\,Cl$, $Na\,Cl$, H_2O, $Al\,Cl_3$, si osserva che nella prima formola il cloro Cl si combina con un unico atomo di idrogeno H ed è quindi monovalente; tale deve pure essere il sodio Na unito nel secondo composto con un atomo di cloro. Nella terza formola l'ossigeno O è bivalente, essendo unito a due atomi di idrogeno, e trivalente è l'alluminio Al unito nella quarta formola con tre atomi di cloro. Nel composto SO_3 l'atomo di zolfo deve

essere esavalente, poichè trovasi legato a tre atomi di ossigeno, ogni atomo del quale possiede due valenze.

La conoscenza della valenza degli elementi è di grande aiuto per la scritturazione delle formole dei composti chimici, nei quali *le valenze dei singoli atomi debbono essere tutte saturate e la somma delle valenze degli atomi di un elemento è sempre eguale alla somma delle valenze degli atomi dell'altro elemento.* Così il prodotto della combinazione fra l'alluminio e l'ossigeno deve avere la formola Al_2O_3, in cui si hanno 6 valenze per l'alluminio (2 atomi trivalenti) e pure 6 valenze per l'ossigeno (3 atomi bivalenti (*).

La valenza degli elementi si suole indicare con numeri romani messi come esponenti o con tante lineette; ad es. per le sostanze semplici sopra elencate si scrive:

$$H^{I}, Cl^{I}, O^{II}, Al^{III}$$

oppure:

$$H-; Cl-; O=; Al\equiv$$

Nelle formole di struttura (vedi a pag. 28) le lineette poste fra gli atomi rappresentano il legame delle valenze; ad es. la formola H-O-H indica che l'atomo di ossigeno è unito contemporaneamente a due atomi di idrogeno, saturando le due sue valenze con quelle dei due atomi di idrogeno.

La valenza non è proprietà costante, ma esistono elementi che possono essere, a seconda dei casi, mono e polivalenti, così il cloro monovalente nel composto *H Cl*, funziona da trivalente nel composto Cl_2O_3, da pentavalente nel composto Cl_2O_5 e da eptavalente nel composto Cl_2O_7.

Anche gli ioni posseggono una valenza, così la molecola di acido solforico H_2SO_4 è dissociata in due cationi monovalenti di idrogeno *2H* e nell'anione SO_4, che è bivalente, perchè si satura con due cationi di idrogeno. Nei cationi la valenza si suole indicare con un puntino in alto, negli anioni con apici, così scriveremo $H^{\cdot}$ e SO_4''. Se si confronta il numero degli elettroni di cui un ione è carico, con il numero delle sue valenze,

---

(*) Si deduce che gli indici numerici delle formole non sono che le valenze scambiate degli elementi; nel caso dell'ossido di alluminio Al_2O_3 al simbolo *Al* poniamo come indice la valenza 2 dell'ossigeno e al simbolo *O* la valenza 3 dell'alluminio,

si osserva una concordanza perfetta tra i due numeri. Questa coincidenza conduce a ritenere che tutti i composti chimici sono formati da ioni e le soluzioni degli elettroliti si differenziano solo per il fatto che gli ioni si muovono liberamente in esse.

Acidi, basi e sali. — I composti chimici possono avere proprietà *acide* o *basiche* o *saline*. Anticamente si diceva che una sostanza era dotata di proprietà acide ed era cioè un *acido*, quando possedeva degli atomi di idrogeno e un sapore agro come quello dell'aceto, faceva diventar rossa la tintura di tornasole bleu (*) e trattata con un metallo sviluppava idrogeno; *base* o *alcale* o *idrato* veniva chiamata una sostanza contenente uno o più gruppi atomici monovalenti -OH detti *ossidrili* (**), che era capace di far diventare azzurra la tintura di tornasole arrossata dagli acidi e non sviluppava idrogeno se trattata con un metallo; *sale* era il prodotto della combinazione di un acido con una base, incapace di reagire sul tornasole e proveniente dall'acido per sostituzione dell'idrogeno con un metallo. Tali definizioni, non poco imperfette, si possono enunciare sotto una forma più esatta, ricorrendo alla teoria della dissociazione elettrolitica. Infatti le proprietà acide o basiche si manifestano nelle sostanze soltanto quando queste sono dissociate nei loro ioni, cioè solo quando esse si trovano in soluzione nell'acqua o in altri solventi capaci di formare degli elettroliti.

Confrontando allora le formole e i prodotti della dissociazione elettrolitica di alcune sostanze dotate di proprietà acide, come:

acido cloridrico $HCl = H^{\cdot} + Cl'$
» nitrico $HNO_3 = H^{\cdot} + NO_3'$
» solforico $H_2SO_4 = 2H^{\cdot} + SO_4''$

e di alcune basi, quali:

(*) Il tornasole o laccamuffa è una materia colorante turchina estratta da certi licheni e dal *croton tinctoria*. Trovasi in commercio in pani, da cui si prepara la tintura per trattamento con acqua o con alcool. Come il tornasole possono indicare la reazione acida o basica altre sostanze, quali la fenolftaleina, l'arancio di metile, ecc. Tutte queste sostanze prendono il nome di *indicatori*.

(**) Il gruppo atomico monovalente -OH detto *ossidrile* si può considerare come proveniente dall'acqua H_2O per eliminazione di un atomo di idrogeno; avendo una valenza libera non esiste se non allo stato di combinazione.

idrato di sodio $Na\,OH = Na^{\cdot} + OH'$
» » calcio $Ca\,(OH)_2 = Ca^{\cdot\cdot} + 2OH'$

e infine di alcuni sali, come:

cloruro di sodio $Na\,Cl = Na^{\cdot} + Cl'$
solfato di sodio $Na_2SO_4 = 2Na^{\cdot} + SO_4''$
nitrato di calcio $Ca\,(NO_3)_2 = Ca^{\cdot\cdot} + 2NO_3'$

si osserva che gli acidi hanno in comune dei cationi di idrogeno, le basi degli anioni di ossidrile *OH*, mentre nei sali non si trovano nè ioni di idrogeno, nè ioni ossidrilici. Il catione idrogeno dell'acido ha un comportamento diverso dall'idrogeno contenuto nell'ossidrile delle basi, tant'è vero che lo si può sostituire con un metallo; ad esso son dovute le proprietà acide, mentre le proprietà caratteristiche delle basi sono prodotte dalla presenza del ione ossidrile.

Potremo quindi dire che: *gli acidi sono composti che in soluzione danno origine al catione idrogeno; le basi sono composti che in soluzione liberano l'anione ossidrile; i sali sono tutti gli altri composti che in soluzione danno origine a ioni diversi dal catione idrogeno e dall'anione ossidrile.*

Se alla soluzione di un acido aggiungiamo a poco a poco una base, i cationi di idrogeno acidi si uniscono con gli ossidrili basici, formando acqua non dissociata $H^{\cdot} + OH' = H_2O$, e si ottiene, quando *tutti* gli idrogenioni e gli ossidrilioni sono combinati, una soluzione neutra, che contiene il sale formatosi dalla *neutralizzazione dell'acido con la base* o *della base con l'acido*, come dir si voglia. Nella combinazione di un acido con una base si mette quindi in libertà dell'acqua, la quale non agisce sul tornasole.

Se gli acidi e le basi insolubili non sembrano comprese nelle definizioni sopracitate, l'eccezione è solo apparente: la quantità di cationi di idrogeno e di anioni ossidrilici liberati è così piccola da non poter reagire sulla tintura di tornasole. In questo caso si può ricorrere alla seguente reazione generale per riconoscere le proprietà acide o basiche di un composto: *se la sostanza reagendo con una base dà origine ad un sale essa è un acido, se invece reagendo con un acido dà come prodotto un sale essa è una base.*

Confrontiamo ora la combustione dello zolfo con quella del calcio. A pag. 19 abbiamo detto che lo zolfo brucia nell'aria, combinandosi con l'ossigeno e trasformandosi in un gas distinto con il nome di anidride solforosa SO_2. Se facciamo gorgogliare questo gas nell'acqua, otteniamo una soluzione che reagisce acida al tornasole, poichè l'acqua si è unita all'anidride, formando acido solforoso:

$$\underset{\text{anidride solforosa}}{SO_2} + \underset{\text{acqua}}{H_2O} = \underset{\text{acido solforoso.}}{H_2SO_3}$$

Al contrario, bruciando un frammento di calcio otteniamo una polvere bianca, detta ossido di calcio, che trattata con molta acqua, forma un liquido bianco, torbido, capace di ridare il colore bleu alla tintura di tornasole rossa e contenente quindi una base, la quale è l'idrato di calcio:

$$\underset{\text{ossido di calcio}}{CaO} + \underset{\text{acqua}}{H_2O} = \underset{\text{idrato di calcio}}{Ca(OH)_2}$$

Per neutralizzazione di questo idrato con l'acido solforoso, otteniamo il sale corrispondente:

$$\underset{\text{idrato di calcio}}{CaO_2H_2} + \underset{\text{acido solforoso}}{H_2SO_3} = \underset{\text{solfito di calcio}}{CaSO_3} + \underset{\text{acqua}}{2H_2O}$$

Le combinazioni formate dall'ossigeno con gli elementi sono chiamate *ossidi* e si distinguono in *ossidi basici* (che si dicono semplicemente ossidi) se per addizione di acqua si trasformano in una base e in *ossidi acidi* o *anidridi* se per addizione di acqua danno origine ad un acido. Così gli ossidi di calcio Ca O, di magnesio Mg O sono dei veri ossidi, mentre gli ossidi dello zolfo, come SO_2, del carbonio come CO_2, sono delle vere anidridi. Esistono pure degli *ossidi indifferenti*, quali l'ossido di piombo PbO, di zinco ZnO, ecc., i quali funzionano contemporaneamente da ossidi e da anidridi.

Gli acidi si dividono in due gruppi: *idracidi* ed *ossiacidi*; i primi non contengono ossigeno e risultano dall'unione dell'idrogeno con un elemento o un gruppo atomico funzionante da elemento; i secondi contengono oltre all'idrogeno e all'altro elemento anche dell'ossigeno. Il nome degli idracidi si ottiene ponendo al nome dell'elemento unito all'idrogeno la desinenza *idrico*, e per il sale corrispondente si enuncia prima il nome del

metalloide (che costituisce l'anione salino) a cui si dà la desinenza *uro* e poi quello del metallo (il quale costituisce il catione salino), che si fa precedere dalla particella *di* o seguire dal suffisso *ico*. Così il cloro *Cl* si combina con l'idrogeno *H* formando l'acido cloridrico *H Cl*, il cui sale di sodio *Na* (prodotto, ad es., per azione dell'acido sopra idrato di sodio) prende il nome di *cloruro sodico Na Cl*. I composti binari, cioè formati da due soli elementi, salvo le anidridi, gli ossidi e gli idracidi, prendono in generale la desinenza *uro*, ad es. il carburo di calcio $Ca\ C_2$.

Per gli ossiacidi si fa seguire la parola acido dal nome del metalloide a cui si da il suffisso *oso* o *ico*, secondochè il composto è povero o ricco in ossigeno; es. acido solforoso $H_2\ SO_3$; acido solforico $H_2\ SO_4$. Il nome dei sali corrispondenti agli ossiacidi si ottiene enunciando dapprima il nome del metalloide terminato in *ito* o in *ato*, secondochè l'acido corrispondente termina rispettivamente in *oso* o in *ico*, e poi si fa seguire il nome del metallo al genitivo o seguito dal suffisso *ico*. Es. solfito di sodio $Na_2\ SO_3$; solfato sodico $Na_2\ SO_4$.

Il gruppo di atomi che rimane negli acidi dopo aver tolto gli atomi di idrogeno prende il nome di *resto acido* (*), il quale non esiste mai allo stato libero, poichè possiede delle valenze da saturare, in numero eguale al numero degli atomi di idrogeno tolti. Così dall'acido cloridrico *H Cl* si ha il resto $-\ Cl$ monovalente, dall'acido solforico $H_2\ SO_4$ si ottiene il resto $=\ SO_4$ bivalente. Nei sali il resto è direttamente legato al metallo, saturando le sue valenze con quelle del metallo; se il resto è contenuto nella molecola della sostanza due o piùvolte, si chiudono i simboli degli atomi formanti il resto fra una parentesi e si pone all'esterno, come indice, un numero 2, 3,.... come si fa per i simboli delle sostanze semplici. Così la formola del solfato di alluminio $Al_2\ (SO_4)_3$ esprime che la molecola è formata da 2 atomi di alluminio e da 3 resti SO_4. Il resto acido funziona sempre da anione, mentre l'idrogeno o i metalli a lui

---

(*) Preferisco chiamare *resto acido* questo gruppo e intendere con il nome di *radicale acido* il gruppo mono o polivalente di atomi che si ottiene da un ossiacido togliendo uno o più ossidrili — OH; così dall'acido solforico $H_2\ SO_4$ deriva il radicale $=\ SO_2$. Il nome del radicale acido si ottiene da quello dell'acido sostituendo alla desinenza oso o ico il suffisso *ile*; il radicale $=\ SO_2$ si chiama quindi *solforile*.

legati rispettivamente negli acidi e nei sali funzionano da cationi.

Parleremo ancora in seguito di altre proprietà degli acidi e dei sali.

Termochimica. — La legge della conservazione dell'energia ci afferma l'indistruttibilità di questa, onde in ogni fenomeno chimico l'energia chimica o energia interna delle sostanze, deve trasformarsi in altre forme di energia: termica, luminosa, ecc. Tutte le reazioni chimiche avvengono con sviluppo o con assorbimento di energia e l'energia meccanica prodotta nell'industria ha molto sovente origine dall'energia chimica contenuta nelle varie sostanze: così il lavoro fornito dai motori termici è ottenuto con la combustione del carbone o di gas combustibili, il lavoro muscolare è fornito dalle reazioni di decomposizione di alcune sostanze contenute nei muscoli, la forza espansiva sviluppata dagli esplosivi è dovuta alla grande quantità di calore che si libera nell'esplosione.

Il calore emesso o assorbito nelle varie reazioni chimiche si misura con i metodi calorimetrici studiati nella Fisica, facendo avvenire la reazione in un apparecchio detto *calorimetro* e calcolando la quantità di calore che si svolge (in tal caso proviene dall'energia chimica dei componenti) o si assorbe (e proviene allora dall'esterno). La quantità di calore si riferisce alla *piccola caloria,* unità di misura che indica il calore necessario per riscaldare un grammo di acqua da 15° a 16° *C,* oppure la si esprime in *unità chilo-Joule,* che si indica con le lettere *Kj* ed equivale a 239 calorie.

Le reazioni che avvengono con emissione di calore diconsi *esotermiche,* e sostanze *esotermiche* quelle che si combinano con sviluppo di calore; reazioni *endotermiche* sono invece quelle che avvengono con assorbimento di energia e *sostanze endotermiche* quelle che si combinano assorbendo energia dall'esterno. Così la formazione dell'acqua per combinazione diretta di 2 grammi di idrogeno con 16 gr. di ossigeno avviene con sviluppo di circa 68400 calorie o di circa 286 *Kj.* e il fenomeno chimico sarà rigorosamente rappresentato dall'equazione seguente:

$$H_2 + O = H_2O \text{ liquida a } 0^\circ \text{ C.} + 68400 \text{ calorie}$$

cioè l'acqua contiene 68400 calorie di meno dei suoi componenti,

e per ottenere da essa nuovamente l'idrogeno e l'ossigeno primitivi necessita ridarle una quantità di calore eguale alle 68400 calorie perdute. E poichè la *stabilità* di una sostanza, cioè la sua più o meno facile decomposizione, dipende dalla maggiore o minore quantità di energia libera contenuta nelle molecole, si deduce che l'acqua contenendo meno energia libera dei componenti è più stabile della loro miscela. Le reazioni esotermiche danno origine quindi a composti più stabili di quelli reagenti e inoltre avvengono spontaneamente o basta iniziarle.

Al contrario, se un atomo di idrogeno si combina con un atomo di iodo per formare l'acido iodidrico, si assorbono dall'esterno 6100 calorie, e indicando il calore assorbito con il segno —, l'equazione che rappresenta il fenomeno è:

$$H + I = HI - 6100 \text{ calorie}$$

cioè l'acido iodidrico contiene 6100 calorie in più dei suoi componenti ed è quindi poco stabile. Le reazioni endotermiche producono per conseguenza composti meno stabili di quelli reagenti, non avvengono nè spontaneamente nè basta iniziarle, ma è necessario riscaldare le sostanze reagenti sino a combinazione finita. Viceversa la decomposizione di un corpo instabile avviene spontaneamente o è sufficiente iniziarla, poichè si mette in libertà, durante la reazione, costantemente dell'energia, capace di condurre a termine la reazione.

Determinazione dei pesi atomici. — Il calcolo del peso atomico di ciascun elemento è un problema di grandissima importanza; esso può effettuarsi in base alla *legge degli atomi* di Cannizzaro, secondo la quale *le diverse quantità di un elemento contenuto nelle molecole sia della sostanza semplice, sia dei suoi composti, sono tutte multiple intere di una stessa quantità, che è il peso atomico.* In altre parole il peso atomico di un elemento è la più piccola quantità di esso contenuta nel peso molecolare sia della sostanza semplice che delle sue combinazioni. Occorre perciò conoscere il peso molecolare del maggior numero di queste combinazioni e, con l'analisi quantitativa, stabilire la quantità in peso dell'elemento contenuto nel peso molecolare dei singoli composti; la quantità più piccola è il peso atomico cercato. Ad es., per conoscere il peso atomico dell'ossigeno si esaminano

numerosi composti ossigenati, si calcola il loro peso molecolare e la quantità di ossigeno contenuta in 100 p. di ciascuno di essi, e poi con semplici proporzioni la quantità di ossigeno che si trova in una molecola di ogni singolo composto. Come appare dalla tabella che segue, il peso atomico dell'ossigeno è 16, tale essendo la più piccola quantità di ossigeno che entra nel peso molecolare dell'elemento e dei suoi composti.

Nome delle sostanze esaminate	Formola	Peso dell'ossigeno contenuto in 100 p. di sostanza	Peso molecolare	Peso dell'ossigeno contenuto in una molecola
Ossigeno	O_2	100	32	32
Acqua	H_2O	88,89	18	16
Anidride solforosa. . .	SO_2	49,94	64	32
» carbonica . .	CO_2	72,73	44	32
Ossido di carbonio . .	CO	57,14	28	16

Con questo metodo non si ha che il valore massimo del peso atomico, potendosi trovare un composto contenente nella molecola una quantità sottomultipla della quantità minima riscontrata. Di più non è possibile determinare con precisione il reale valore del peso atomico, ma solo un numero approssimato che ne fissa l'ordine di grandezza; per avere i numeri precisi indicati nella Tabella a pagina 35 si debbono seguire dei metodi più delicati, ma assai più esatti, sui quali non possiamo diffonderci. È facile però osservare che essendo noto il peso atomico di un elemento si può dedurre facilmente il peso atomico di un altro elemento quando sia conosciuto il peso molecolare di una loro combinazione. Così se il peso atomico dell'ossigeno è 16 e il peso molecolare dell'ossido di mercurio Hg O è 216,6 sarà evidentemente 200,6 il peso atomico del mercurio se il peso molecolare dell'anidride solforosa è esattamente 64,06, quello dello zolfo sarà $64,06 - 2 \times 16 = 32,06$.

Si suole riferire i pesi atomici degli elementi a quello dell'ossigeno fatto eguale a 16; nella Tabella a pag. 35 i pesi atomici sono appunto calcolati rispetto a tale unità.

Legge di Dulong e Petit. — Con il nome di *calore specifico* di una sostanza si indica in Fisica la quantità di calore neces-

saria per elevare da 15° a 16° C. la temperatura di un kg. di detta sostanza. Nel 1818 i fisici Dulong e Petit osservarono che *il prodotto del calore specifico degli elementi solidi per il loro peso atomico,* cioè *il calore atomico, è una quantità presso a poco costante ed eguale in media a 6,4.* Ne deriva che il peso atomico di un elemento considerato allo stato solido si ottiene dividendo 6,4 pel suo calore specifico. Ad es., il calore specifico del ferro è 0,114 e dividendo 6,4 per questo numero si ottiene 55,9, cioè il peso atomico approssimativo del ferro. La legge di Dulong e Petit permette quindi di calcolare il peso atomico approssimato di un elemento; essa si applica con qualche esattezza soltanto alle sostanze semplici aventi un peso atomico superiore a 35. Il carbonio, il boro e il silicio hanno un calore atomico anormale, come si può osservare dai valori seguenti:

	Peso atomico	Calore specifico	Calore atomico
Boro	11,00	0,366	4,02
Carbonio	12,05	0,0959	1,15
Silicio	28,30	0,118	3,34

ma pure anormale sarebbe il calore atomico di tutti gli altri elementi se il loro calore specifico fosse misurato a temperature molto basse. Infatti, secondo Nernst, i calori atomici tendono ad annullarsi verso lo zero assoluto, mentre convergono verso il valore 6,4 man mano che la temperatura si eleva. Il carbonio stesso, se il calore specifico è misurato a 600° C., si avvicina al valore normale; infatti a tale temperatura il suo calore specifico è 0,441 e il calore atomico è 5,29.

Legge dell' isomorfismo. — Nella Mineralogia si dicono sostanze *isomorfe* quelle che si presentano cristallizzate nelle medesime forme cristallografiche e possono associarsi fra loro in vario rapporto per fornire dei *cristalli misti.* Lo studio di queste sostanze fatto dal Mitscherlich (1819-1823), lo condusse ad enunciare la seguente legge: *le sostanze isomorfe posseggono una struttura chimica analoga, contengono cioè nella molecola lo stesso numero di atomi similmente disposti.* Così ad es. i solfati di zinco $Zn\,SO_4$, di magnesio $Mg\,SO_4$ e di ferro $Fe\,SO_4$, i quali cristallizzano tutti in prismi monoclini, sono isomorfi e le loro molecole hanno la stessa struttura chimica.

L'isomorfismo lascia dedurre un metodo per la determina-

zione del peso atomico di un elemento, il quale è dato dalla quantità in peso capace di sostituire un altro elemento nel rispettivo composto isomorfo. Noto ad es. il peso atomico del magnesio, eguale a 24,32, il peso atomico del ferro sarà la quantità di questo elemento capace di sostituire 24,32 p. di magnesio.

La legge dell'isomorfismo non è però molto esatta e le sue conclusioni poco hanno di certezza assoluta. Si deve tenerne conto nella purificazione delle sostanze per cristallizzazione, poichè riesce assai difficile la separazione delle sostanze isomorfe.

Classificazione degli elementi. — Viene oggi ammessa l'esistenza di un'unica materia fondamentale, le cui manifestazioni costituiscono le varie sostanze semplici da noi considerate. Già Leucippo e Democrito, partendo dal postulato filosofico che l'*essere* non è concepibile se non come molto semplice, concludevano che tutte le sostanze sono formate da una identica sostanza fondamentale e che la loro eterogeneità apparente dipende da una diversa disposizione degli atomi che le formano. Nel 1815 Prout credeva che gli elementi chimici risultassero dalla varia associazione di atomi di idrogeno, il quale è, come dicemmo, l'elemento che ha l'atomo più piccolo. Ma le ricerche successive di Dumas e di Stas dimostrarono ben presto l'erroneità di questa ipotesi ed essa venne abbandonata. Tuttavia, dopo gli studi recenti sulle sostanze radioattive, considerando che, per una ragione ancora ignota, i pesi atomici degli elementi hanno sovente valori assai vicini ai numeri interi, si ritorna oggi ad un'ipotesi analoga a quella del Prout, ammettendo come possibile l'esistenza di un'unica materia primordiale (che non è però l'idrogeno), i cui diversi stati di condensazione costituiscono gli elementi chimici. Si possono in tal modo giustificare le analogie che gli elementi presentano e che sono messe in evidenza dalla classificazione chimica.

Da molto tempo i chimici hanno cercato di riunire in gruppi le sostanze semplici in base alle analogie presentate. Trascurando le antiche classificazioni artificiali e non razionali, accenniamo a quella del Berzelius, in parte seguita ancora nei nostri tempi. Secondo il Berzelius, l'Erdmann e altri chimici noi possiamo dividere tutti gli elementi in due grandi classi: *metalli* e *metalloidi*.

Si dicono metalli gli elementi opachi, dotati di vivo splendore quando sono ben lisci, buoni conduttori del calore e dell'elettricità, che si portano al polo negativo allorchè si elettrolizza un loro composto, che formano con l'ossigeno composti dotati di proprietà basiche e hanno molecole monoatomiche. Sono metalloidi gli elementi che non hanno aspetto metallico, conducono male il calore e l'elettricità, si portano al polo positivo allorchè si elettrolizza un loro composto, formano con l'ossigeno sostanze dotate di proprietà acide e posseggono molecole poliatomiche. Questa classificazione non è rigorosamente esatta, poichè parecchi elementi posseggono proprietà comuni alle due classi; così, mentre sono veri tipi di metalloidi l'ossigeno, il cloro, l'azoto, ecc., e di metalli il potassio, il sodio, il magnesio, ecc., sono sostanze semplici intermedie l'arsenico, l'antimonio, il cromo, ecc.

Ma una classificazione naturale può venir fatta solo tenendo conto di quanto gli elementi hanno di veramente costante cioè del peso atomico; infatti se distribuiamo semplicemente tutti gli elementi secondo le grandezze dei loro pesi atomici, si riscontra una certa periodicità nei caratteri fisici e chimici degli elementi e in pari tempo la valenza massima segue, da un elemento all'altro, la serie dei numeri naturali. Ossia con il crescere dei pesi atomici si avvertono nelle proprietà degli elementi delle analogie, che si ripetono periodicamente per ogni gruppo di 8 elementi *(piccoli periodi)* sino al cloro (peso atomico 35,46) e poi per gruppi di 18 elementi *(grandi periodi)*. Questa classificazione enunciata nel 1869 da Demetrio Mendelejeff e quasi contemporaneamente da Lothar Meyer, con il nome di *sistema periodico degli elementi*, dimostra che le proprietà delle sostanze semplici sono una funzione periodica dei pesi atomici. La Tavola posta nella pagina seguente riproduce la disposizione che vien data ordinariamente al quadro di Mendelejeff in cui sono compresi alcuni elementi non ancora ben noti e che non sono quindi elencati nella Tabella dei pesi atomici data a pag. 35; essi sono il polonio Po, l'attinio Ac, il brevio o uranio X indicato con il simbolo UX, i quali sono elementi radioattivi scoperti da non molti anni. Nella Tavola la posizione di ciascun elemento è definita, nell'ordinata, dall'ordine di grandezza del peso atomico, nell'ascissa, dalla sua valenza massima, compresa fra zero e otto.

Tabella periodica degli elementi

	Valenza 0	Valenza I	Valenza II	Valenza III	Valenza IV	Valenza V	Valenza VI	Valenza VII	Valenza VIII		
Idrogeno 1,008	Elio 4,00	Litio 6,94	Berillio 9,10	Boro 11,0	Carbonio 12,05	Azoto 14,01	Ossigeno 16,0	Fluoro 19,0			
	Neo 20,2	Sodio 23,0	Magnesio 24,32	Alluminio 27,1	Silicio 28,3	Fosforo 31,04	Solfo 32,06	Cloro 35,46			
A	Argo 39,88	Potassio 39,1	Calcio 40,07	Scandio 44,1	Titanio 48,1	Vanadio 51,0	Cromo 52,0	Manganese 54,93	Ferro 55,84	Cobalto 58,97	Nichel 58,68
B		Rame 63,57	Zinco 65,37	Gallio 69,9	Germanio 72,5	Arsenico 74,96	Selenio 79,2	Bromo 79,92			
A	Cripto 82,92	Rubidio 85,45	Stronzio 87,63	Ittrio 88,7	Zirconio 90,6	Niobio 93,1	Molibdeno 96,0	?	Rutenio 101,7	Rodio 102,9	Palladio 106,7
B		Argento 107,88	Cadmio 112,40	Indio 114,8	Stagno 118,7	Antimonio 120,2	Tellurio 127,5	Iodo 126,92			
A	Xeno 130,2	Cesio 132,81	Bario 137,37	Lantanio 139,0		Cerio 140,25	Praseodimio 140,9		Neodimio 144,3		Samario 150,4
	Europio 152,0		Gadolinio 157,3	Terbio 159,2		Disprosio 162,5	Erbio 167,7				
	Tulio 168,5		Itterbio 173,5	Lutezio 175,0		Tantalio 181,5	Tungsteno 184,0	?	Osmio 190,9	Iridio 193,1	Platino 195,2
B		Oro 197,2	Mercurio 200,6	Tallio 204,0	Piombo 207,2	Bismuto 208,0	Polonio	?			
A	Niton 222,4	?	Radio 226,0	Attinio	Torio 232,4	Brevio	Uranio 238,2				

Tabella periodica degli elementi

	Valenza 0	Valenza I	Valenza II	Valenza III	Valenza IV	Valenza V	Valenza VI	Valenza VII	Valenza VIII		
Idrogeno 1,008	Elio 4,00	Litio 6,94	Berillio 9,10	Boro 11,0	Carbonio 12,05	Azoto 14,01	Ossigeno 16,0	Fluoro 19,0			
	Neo 20,2	Sodio 23,0	Magnesio 24,32	Alluminio 27,1	Silicio 28,3	Fosforo 31,04	Solfo 32,06	Cloro 35,46			
A	Argo 39,88	Potassio 39,1	Calcio 40,07	Scandio 44,1	Titanio 48,1	Vanadio 51,0	Cromo 52,0	Manganese 54,93	Ferro 55,84	Cobalto 58,97	Nichel 58,68
B		Rame 63,57	Zinco 65,37	Gallio 69,9	Germanio 72,5	Arsenico 74,96	Selenio 79,2	Bromo 79,92			
A	Cripto 82,92	Rubidio 85,45	Stronzio 87,63	Ittrio 88,7	Zirconio 90,6	Niobio 93,1	Molibdeno 96,0	?	Rutenio 101,7	Rodio 102,9	Palladio 106,7
B		Argento 107,88	Cadmio 112,40	Indio 114,8	Stagno 118,7	Antimonio 120,2	Tellurio 127,5	Iodo 126,92			
A	Xeno 130,2	Cesio 132,81	Bario 137,37	Lantanio 139,0		Cerio 140,25	Praseodimio 140,9		Neodimio 144,3	Samario 150,4	
	Europio 152,0		Gadolinio 157,3	Terbio 159,2		Disprosio 162,5	Erbio 167,7				
	Tulio 168,5		Itterbio 173,5	Lutezio 175,0		Tantalio 181,5	Tungsteno 184,0	?	Osmio 190,9	Iridio 193,1	Platino 195,2
B		Oro 197,2	Mercurio 200,6	Tallio 204,0	Piombo 207,2	Bismuto 208,0	Polonio	?			
A	Niton 222,4	?	Radio 226,0	Attinio	Torio 232,4	Brevio	Uranio 238,2				

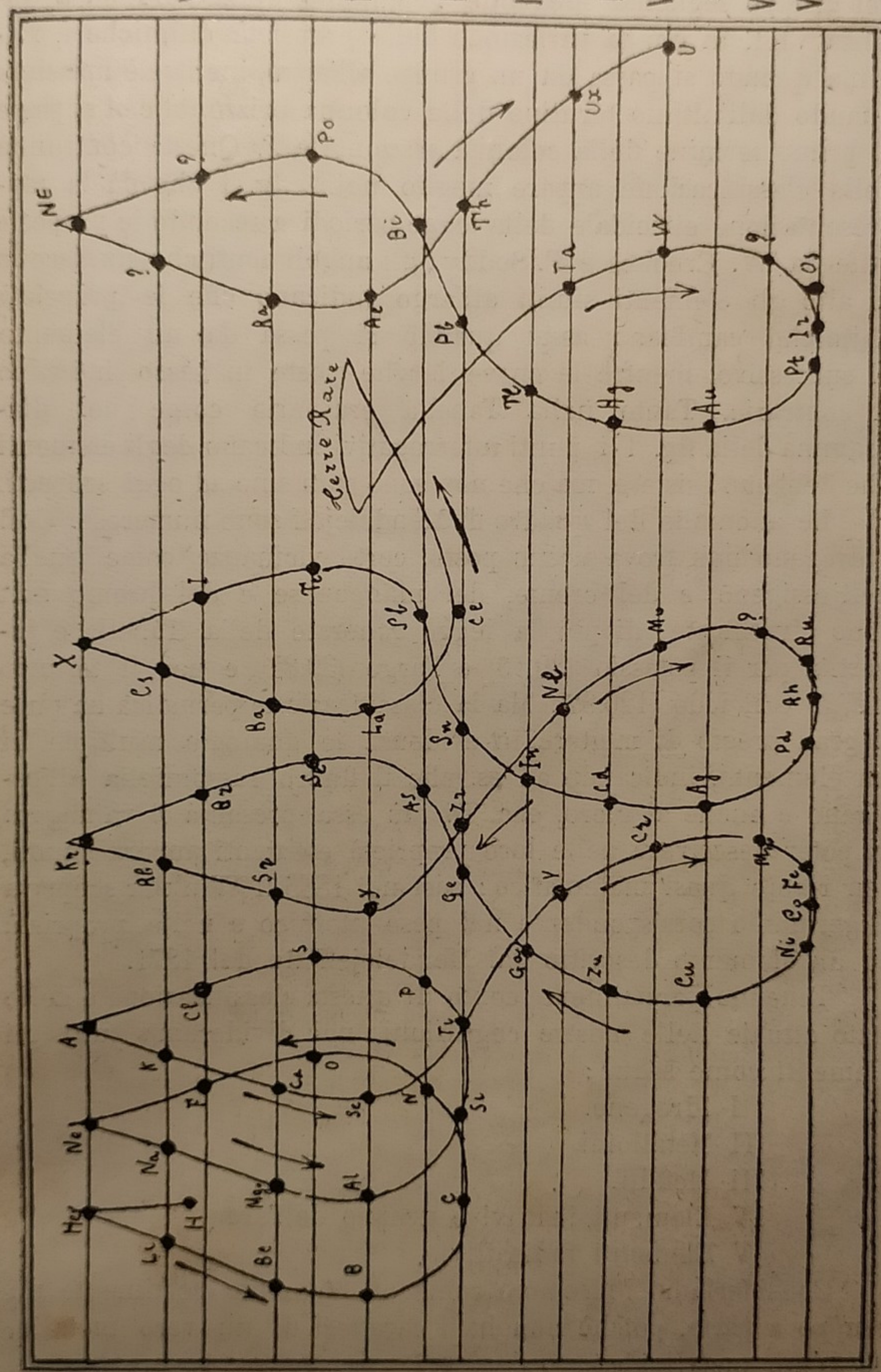

O
I A
VII A
II A
VI A
III A
V A
IV
III B
V B
II B
VI B
I B
VII B
VIII
Ne
Kr
Xe
Rn
Po
Bi
Pb
Tl
Hg
Au
Pt
Os
Ir
Ru
Rh
Pd
Ag
Cd
In
Sn
Sb
Te
I
Cs
Ba
La
Ce
Pr
Nd
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tu
Yb
Lu
Ta
W
U
Ux
Th
Ra
Rb
Sr
Y
Zr
Nb
Mo
Tc
Ru
Rh
Pd
Ag
Cd
In
Sn
Sb
Te
I
Xe
Cl
Br
Ar
Ga
Ge
As
Se
Br
Kr
Ne
Na
Mg
Al
Si
P
S
Cl
A
Li
H
He
Be
B
C
N
O
F
K
Ca
Sc
Ti
V
Cr
Mn
Fe
Co
Ni
Cu
Zn
Ga

Figura 1.

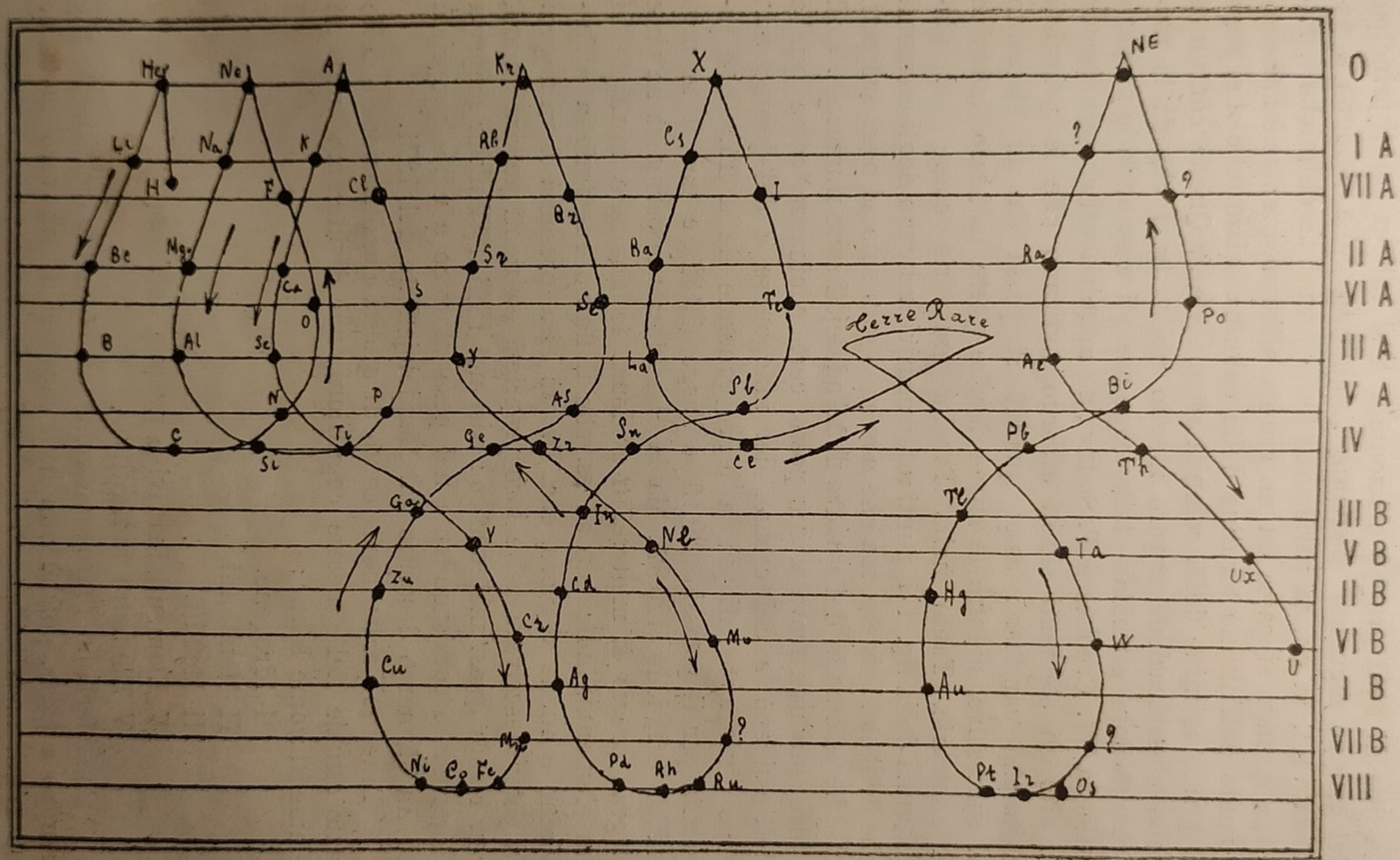

O
I A
VII A
II A
VI A
III A
V A
IV
III B
V B
II B
VI B
I B
VII B
VIII
Cerre Rare
Hel
Ne
A
Kr
X
NE
Li
H
Na
K
Rb
Cs
?
?
F
Cl
Br
I
Be
Mg
Ca
S
Sr
Ba
Ra
O
Se
Te
Po
B
Al
Sc
Y
La
Ac
N
P
As
Sb
Bi
C
Si
Ti
Ge
Zr
Sn
Ce
Pb
Th
Ga
In
Nb
Tl
Y
Ta
Ux
Zn
Cd
Hg
Cr
Mo
W
U
Cu
Ag
Au
?
?
Mn
Ni
Co
Fe
Pd
Rh
Ru
Pt
Ir
Os

Figura 1.

La fine di ogni gruppo orizzontale A si collega con il principio del gruppo seguente mediante l'elemento della colonna a valenza VIII, in cui la variazione delle proprietà chimiche è minima quando si passa da un gruppo all'altro, mentre è massima quando dall'ultimo termine della colonna orizzontale *A* si passa al primo termine della colonna orizzontale *B*. Questa continuità della classificazione appare meglio nella fig. 1 che dà la rappresentazione elicoidale della legge periodica secondo le proposte fatte da W. Crookes e F. Soddy; gli angoli acuti che riuniscono in alto gli elementi simili all'argo indicano che le proprietà chimiche cambiano assai quando si passa da un elemento al successivo, mentre le curve larghe poste in basso indicano il contrario. Tanto nella Tabella ordinaria come nel diagramma della fig. 1 i punti interrogativi indicano degli elementi che debbono esistere, ma che non sono stati sino ad oggi scoperti.

Le anomalie del quadro di Mendelejeff sono numerose. Così l'idrogeno non trova il suo posto, certe vicinanze come quella dell'ossigeno e del cromo, del manganese e del bromo non sono giustificate; di più la legge generale della Tabella è invertita per il potassio (39,10) e l'argo (39,88) e per il tellurio (127,5) e il iodo (126,92). Ma la classificazione periodica ha pure il gran pregio di mettere in evidenza le analogie multiple di un elemento, indicando ad es. che il fluoro rassomiglia all'ossigeno e anche al cloro, ecc. Di più essa presenta il vantaggio di poter descrivere nelle loro proprietà elementi ancora ignoti, con rigore quasi matematico; così nel 1886 il Winkler scopriva il germanio corrispondente nel peso atomico e nelle proprietà ad un elemento descritto dal Mendelejeff fin dal 1871.

Tenendo parzialmente conto di questa classificazione e dello stato attuale delle nostre cognizioni, noi divideremo tutti gli elementi come segue:

I Idrogeno.
II Metalloidi.
III Metalli.
IV Elementi inattivi o gruppo dell'argo.
V Elementi radioattivi.

Consideriamo l'idrogeno come un elemento costituente un gruppo a parte, poichè non ha i caratteri di un vero metallo, nè di un metalloide.

Partizione della chimica. — Da quanto abbiamo detto possiamo definire la Chimica come *la scienza che studia gli elementi e le loro combinazioni.* Essa è una scienza così vasta che i suoi limiti sono quelli dell'Universo, poichè ovunque vi sono sostanze che reagiscono fra loro, ovunque si compiono dei fenomeni chimici. La combustione del carbone nei forni, del petrolio nelle lampade, la preparazione degli alimenti, le funzioni vitali delle piante e degli animali, una gran parte delle industrie, ecc., sono applicazioni di fenomeni chimici.

Si usa perciò distinguere la *chimica generale* o *teorica* che studia le leggi delle reazioni e ha quindi un interesse scientifico dalla *chimica applicata* o *tecnica* che ha per scopo la preparazione dei composti chimici e la loro applicazione come concimi, medicinali, colori, profumi, esplosivi, ecc.

Un'altra distinzione vien fatta fra la *chimica inorganica* o *minerale* e la *chimica organica.* Tale differenzazione fra le sostanze inorganiche che si trovano nel regno minerale e le organiche appartenenti agli esseri organizzati, piante e animali, risale al 1675 e si giustificava a quei tempi con il ritenere che, mentre i composti inorganici si potevano riprodurre nel laboratorio, non era possibile tale riproduzione per le sostanze organiche, essendo queste elaborate dal processo vitale.

Tale concetto fu ammesso anche quando Lavoisier dimostrò per primo che le sostanze organiche contengono del carbonio e si distinguono da quelle costituenti il regno minerale per la proprietà di bruciare, dando acqua e anidride carbonica. Più tardi, nel 1828 il Wöhler, riuscì a preparare l'urea, sostanza organica, per riscaldamento del cianato d'ammonio, sostanza inorganica, e questa sintesi, seguita da un numero elevatissimo di altre, dimostrò l'insussistenza della suaccennata distinzione. Il nome di *composti organici* fu riservato quindi alle combinazioni del carbonio, il cui studio si tiene però ancor oggi distinto da quello delle combinazioni degli altri elementi, cioè dalla chimica inorganica, solo per ragioni didattiche.

PARTE SECONDA

CAPITOLO III.

Idrogeno.

Simbolo: *H*. Peso atomico: 1,008 (0 = 16).

L'idrogeno è un gas che si trova libero in piccole traccie nelle emanazioni vulcaniche o nelle inclusioni gasose di meteoriti e più abbondantemente nella fotosfera solare e nelle nebulose. Allo stato di combinazione è uno degli elementi più diffusi: l'acqua, la maggior parte delle sostanze animali e vegetali sono composti idrogenati. Scoperto dal Paracelso nel XVI secolo e da lui denominato *aria infiammabile*, venne considerato come elemento dal Cavendish (1766) e dal Lavoisier (1781).

Si ottiene comunemente nei laboratori, trattando un metallo con un acido, ad es. zinco con acido solforico diluito; il metallo sposta l'idrogeno dell'acido, formando il sale corrispondente. La reazione chimica che avviene si esprime con l'equazione:

$$\underset{\text{zinco}}{Zn} + \underset{\text{acido solforico}}{H_2SO_4} = \underset{\text{solfato di zinco}}{ZnSO_4} + H_2$$

Nell'industria si sostituisce allo zinco dei ritagli di ferro, di costo inferiore.

Si prepara l'idrogeno anche per azione di un metallo sull'acqua: alcuni metalli, come il sodio, il potassio, il calcio, decompongono energicamente l'acqua alla temperatura ordinaria passando allo stato di idrato; altri, come il magnesio, agiscono sull'acqua solo se riscaldati a 100°; il ferro, lo zinco, il cromo, ecc., la decompongono quando sono portati ad alta temperatura e passano allora allo stato di ossidi. Se si introduce un pezzo di potassio nell'acqua, istantaneamente si svolge idrogeno secondo l'equazione:

$$\underset{\text{potassio}}{K} + \underset{\text{acqua}}{H_2O} = \underset{\text{idrato potassico}}{KOH} + H$$

la reazione è accompagnata da sviluppo di calore, tanto che il potassio e l'idrogeno si possono accendere. Adoperando invece il ferro, si fa passare sopra ritagli di ferro, scaldati al calor rosso (800° C), una corrente di vapor acqueo:

$$\underset{\text{ferro}}{3\,Fe} + 4\,H_2O = \underset{\text{tetrossido di ferro}}{Fe_3O_4} + 4\,H_2$$

il metallo sposta a quella temperatura l'idrogeno dell'acqua, combinandosi con l'ossigeno per formare il tetrossido di ferro.

Alcuni elementi, come il boro, il silicio, l'alluminio e lo zinco, decompongono le soluzioni degli idrati alcalini sviluppando idrogeno; così ad es. con il silicio e l'idrato di sodio si ha:

$$\underset{\text{silicio}}{Si} + \underset{\text{idrato sodico}}{2\,Na\,OH} + H_2O = 2\,H_2 + \underset{\text{metasilicato sodico}}{Na_2\,Si\,O_3}$$

Industrialmente grandi quantità di idrogeno sono ottenute per elettrolisi dell'acqua, la quale allo stato puro non è un buon elettrolito, ma lo diventa se vi si aggiungono piccole quantità di una base caustica o di un acido energico, quale il solforico. Allora è questo acido che si dissocia nei suoi ioni sciogliendosi:

$$\underset{\text{acido solforico}}{H_2\,SO_4} = 2H^{\cdot} + SO_4''$$

e secondo quanto fu detto a proposito della teoria elettrolitica di Arrhènius, la corrente elettrica trasporta il catione idrogeno al polo negativo e l'anione SO_4'' al polo positivo. Perdendo la carica elettrica l'idrogeno si svolge allo stato gasoso, mentre il gruppo

SO_4, non potendo esistere allo stato libero poichè ha due valenze da saturare, reagisce con l'acqua:

$$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O$$

rigenerando l'acido solforico e mettendo in libertà ossigeno all'anodo. I prodotti finali dell'elettrolisi sono quindi idrogeno e ossigeno, il primo in volume doppio del secondo. L'elettrolisi si compie in apparecchi detti *voltametri*, di cui i tipi per esperienze scolastiche constano di un recipiente di vetro, attraversato al

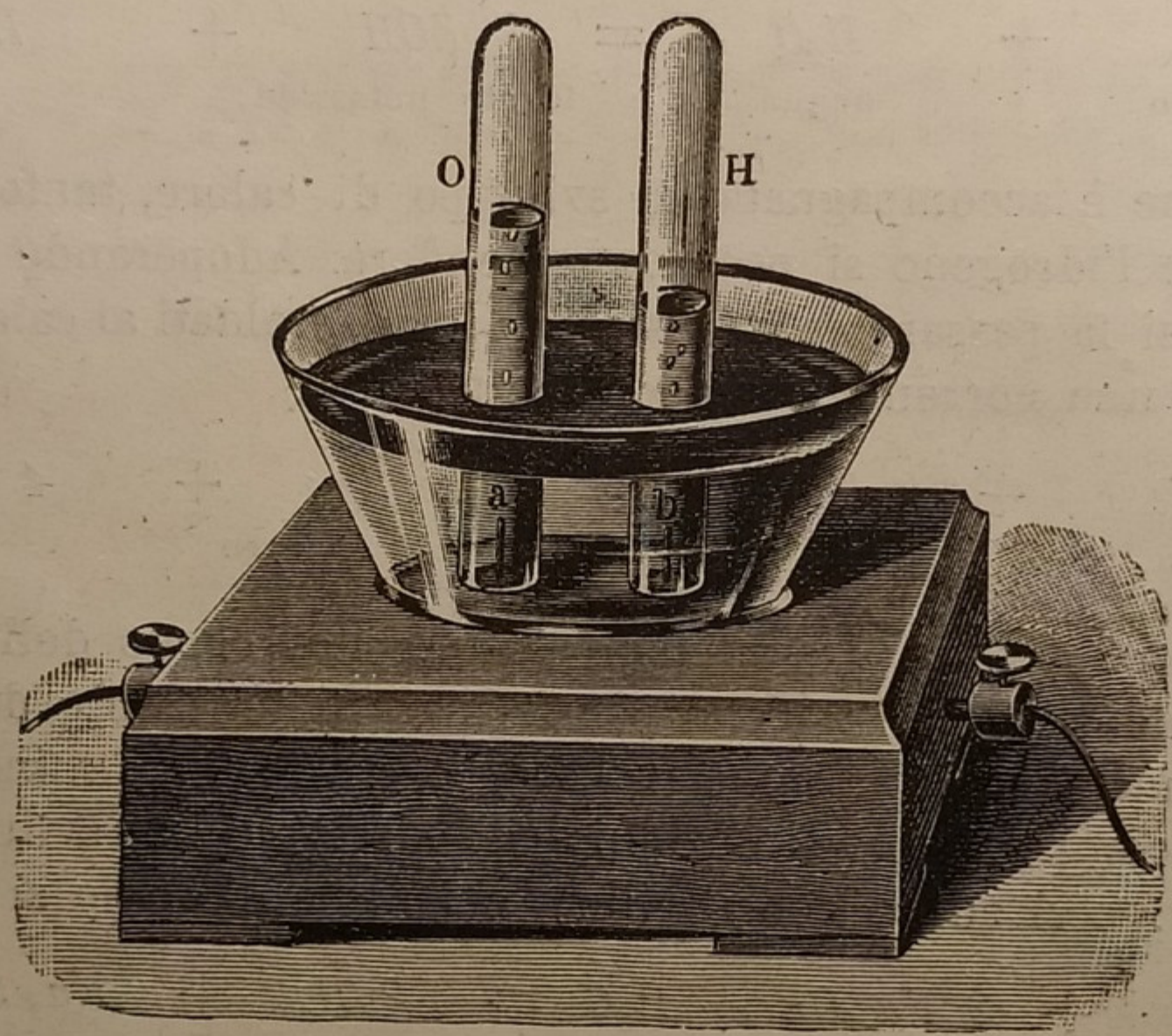


Fig. 2 — Voltametro scolastico.

fondo da due laminette di platino (metallo non attaccato dagli acidi e dagli alcali) che formano gli elettrodi. Su questi son capovolte due campanelle di vetro piene di acqua e immerse nell'elettrolito, formato da acqua acidulata con acido solforico. L'idrogeno si raccoglie nella campanella posta sopra il catodo *b*, spostando l'acqua che la riempie, perchè più leggero; l'ossigeno si raccoglie in quella situata sull'anodo *a*.

Gran parte dell'idrogeno adoperato nell'industria è però ottenuto come prodotto secondario per elettrolisi delle soluzioni di cloruro sodico, che si fa oggi su vasta scala per preparare l'idrato di sodio (vedi questo composto).

L'idrogeno è un gas senza colore, totalmente privo di sapore e di odore quando è puro. La sua densità rispetto all'aria è 0,06956, vale a dire è 14,43 volte più leggero di questa; infatti un palloncino di collodio pieno di idrogeno sale rapidamente nell'atmosfera. È l'elemento più leggero e quindi più diffusibile; un litro di idrogeno pesa gr. 0,08994 nelle condizioni normali. Attraversa facilmente i corpi porosi: membrane animali, porcellana non smaltata, ferro riscaldato. I metalli scaldati, e in particolar modo il platino allo stato di minima suddivisione (spugna di platino) e il palladio, assorbono e condensano nei loro pori l'idrogeno: il fenomeno dicesi *occlusione* ed è accompagnato da sviluppo di calore. Secondo il Graham una lamina di palladio a 0° assorbe 376 volte il suo volume di idrogeno, il quale in parte si combina con il metallo.

L'idrogeno conduce bene il calore e l'elettricità; esso viene assorbito in poca quantità dall'acqua. Fu liquefatto nel 1898 dal Dewar, sottoponendolo ad una pressione di 180 atmosfere e ad una temperatura di —253°; l'idrogeno liquido è limpido, incoloro, del peso specifico di 0,07 (è quindi il liquido più leggero finora conosciuto), e a —258°,9 si solidifica presentandosi in cristalli bianchi.

L'idrogeno è una sostanza monovalente, dotata di molta affinità chimica per gli altri elementi; si unisce direttamente con gli alogeni, con l'ossigeno, con molti metalli, ecc. Brucia nell'aria con fiamma incolora, e se questa è posta al disotto di un tubo di vetro piuttosto lungo, si ottiene un suono più o meno grave, prodotto dalle esplosioni che accompagnano la combinazione dell'idrogeno con l'ossigeno dell'aria circostante. Nella combinazione dell'idrogeno con l'ossigeno si forma dell'acqua con sviluppo di 68400 calorie; la fiamma dell'idrogeno nell'ossigeno puro ha una temperatura di 2500°. La miscela di due volumi di idrogeno con un volume di ossigeno dicesi *miscela tonante*, perchè esplode violentemente se accesa.

La facilità con cui l'idrogeno si combina con l'ossigeno si manifesta anche con la tendenza posseduta dall'idrogeno allo stato nascente o portato ad alta temperatura di togliere l'ossigeno ai composti che ne contengono per formare dell'acqua. Così una corrente di idrogeno secco fatta passare su ossido di rame rovente, trasforma questo in rame metallico e il colore della sostanza passa dal nero al rosso:

$$\underset{\text{ossido di rame}}{CuO} + H_2 = \underset{\text{rame}}{Cu} + H_2O$$

Si dice che l'idrogeno possiede *proprietà riducenti* e si chiama in senso generale *riduzione* l'eliminazione più o meno completa dell'ossigeno da un composto ossigenato (*).

L'idrogeno viene adoperato per riempire areostati e dirigibili a causa della sua leggerezza, ed è largamente consumato per produrre, bruciandolo in presenza di ossigeno, temperature elevate. Si fa uso in tal caso del *cannello ossidrico* del Maugham,

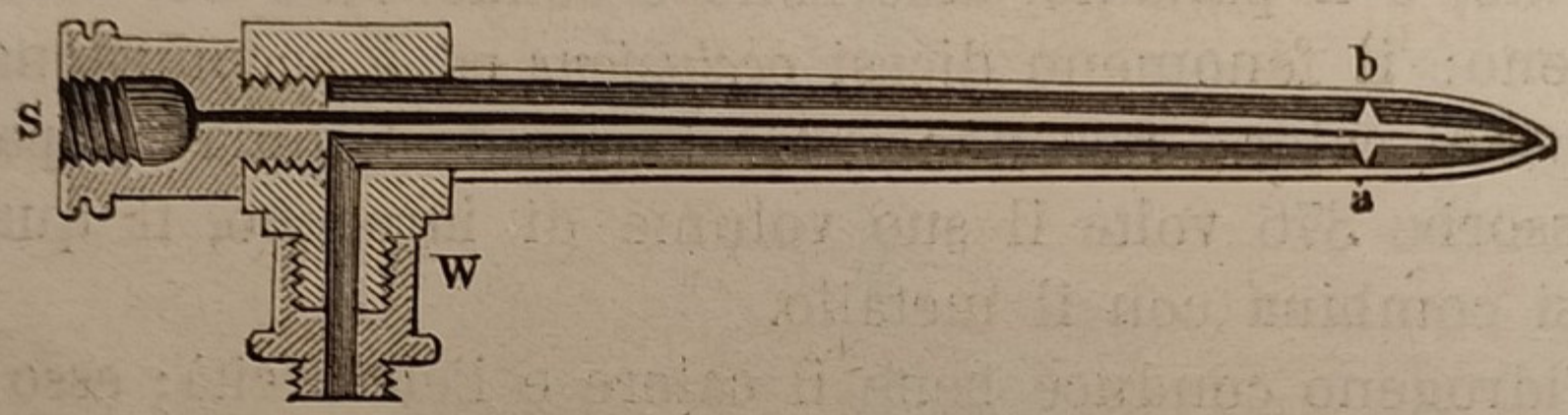


Fig. 3 — Cannello ossidrico del Maugham.

formato da due tubi concentrici, di cui l'esterno termina a punta: pel tubo interno *S* si fa arrivare ossigeno, per il tubo più grande *W* l'idrogeno e la miscela dei due gas si accende all'estremità appuntita *ab*, ottenendo il *dardo ossidrico*, poco luminoso, ma molto calorifico. Questo dardo ossidrico proiettato contro un pezzo di ossido di calcio o di magnesio, lo arroventa, e si ottiene allora una luce bianca vivissima, detta *luce Drummond*.

(*) I metalli ottenuti per riduzione dei loro ossidi con l'idrogeno sono capaci di determinare l'addizione di atomi di idrogeno alle molecole di parecchie sostanze, senza provocare l'eliminazione dell'ossigeno; queste reazioni di *idrogenazione* sono adoperate nella preparazione di alcuni composti organici e hanno grande importanza industriale.

Metalloidi.

Gli elementi che noi raggruppiamo sotto il nome di *metalloidi* posseggono generalmente le seguenti proprietà: non hanno aspetto lucente e non sono malleabili e duttili; conducono pochissimo il calore e l'elettricità e la conducibilità decresce col diminuire della temperatura. Si combinano ordinariamente con l'idrogeno formando sostanze gasose e con l'ossigeno dando origine ad anidridi. Funzionano quasi sempre da anioni.

I metalloidi vengono divisi nei seguenti 5 gruppi:

I	II	III	IV	V
fluoro	ossigeno	azoto	boro	carbonio
cloro	solfo	fosforo		silicio
bromo	selenio	arsenico		germanio
iodo	tellurio	antimonio		

Per comodità didattica prenderemo dapprima in esame l'ossigeno.

CAPITOLO IV.

Ossigeno.

Simbolo: *O*. Peso atomico: 16.

L'ossigeno esiste in due *forme allotropiche* (*): come *ossigeno comune*, la cui molecola è formata da due atomi: O_2 e come *ozono*, la cui formola è O_3. Alcuni, come il Traube, ammettono anche l'esistenza di una terza forma allotropica, detta *ossigeno attivo*, le cui molecole sono monoatomiche.

(*) Parecchie sostanze, causa la diversa quantità di energia che le loro molecole contengono, si presentano in forme diverse, con proprietà fisiche e chimiche differenti, *trasformabili l'una nell'altra*, che diconsi *forme* o *modificazioni allotropiche*; il fenomeno vien detto *allotropia*. Le sostanze allotropiche posseggono molecole formate da un numero differente di atomi (polimeria) o dallo stesso numero di atomi ma distribuiti diversamente nella molecola (isomeria).

Ossigeno comune. — Viene chiamato anche semplicemente *ossigeno* ed è l'elemento più diffuso sulla superfice terrestre; lo si trova libero nell'aria, allo stato di combinazione nell'acqua, nelle sostanze animali e minerali, nella maggior parte delle piante, ecc. La sua scoperta è dovuta a Scheele (1771) e a Priestley (1774); fu Lavoisier che gli diede il nome di ossigeno e mise in evidenza il suo ufficio nella combustione.

Ossigeno si può ottenere, come fu detto a pag. 21, riscaldando l'ossido rosso di mercurio $Hg\ O$, il quale si decompone in mercurio e ossigeno. Si preferisce riscaldare a 360° il clorato potassico, il quale sotto l'influenza del calore fonde e svolge ossigeno:

$$\underset{\text{clorato potassico}}{2\ K\ Cl\ O_3} = \underset{\text{cloruro potassico}}{K\ Cl} + \underset{\text{perclorato potassico}}{K\ Cl\ O_4} + O_2$$

e a temperatura superiore anche il perclorato potassico formato si decompone, liberando tutto l'ossigeno che contiene:

$$K\ Cl\ O_4 = K\ Cl + 2\ O_2$$

Bisogna aver somma cura che nessuna sostanza organica penetri nel recipiente con il clorato, poichè si avrebbero violenti esplosioni. Lo sviluppo di ossigeno si compie più regolarmente e a temperatura inferiore, se al clorato potassico si aggiungono piccole quantità di ossido di ferro, di biossido di manganese, di nero di platino; con il sesquiossido di ferro lo sviluppo di gas avviene già a 120°. Questi ossidi metallici non prendono parte alla reazione, ma l'agevolano semplicemente e si dice che esercitano un'azione *catalitica* (*).

(*) Quantità minime di sostanze estranee esercitano sovente un'azione acceleratrice o ritardatrice (più frequentemente la prima) sulla velocità con cui si compiono certe reazioni chimiche, senza subire delle trasformazioni chimiche durevoli. Queste sostanze vennero dal Berzelius chiamate *catalizzatori* e *catalisi* fu detto il fenomeno. I catalizzatori non fanno che accelerare (o ritardare) reazioni che si effettuerebbero egualmente senza di essi, ma con velocità molto minore (o maggiore) e si possono paragonare ai lubrificanti, i quali rendono più facile il movimento delle macchine. Il loro modo di agire non è ancora ben noto, ma si ritiene dovuto ad un'azione solvente, oppure alla formazione di composti chimici intermedi o anche ad azioni elettrolitiche.

I fenomeni catalitici hanno importanza grandissima non solo nella chimica ma anche nella biologia, poichè i fermenti sono dei veri catalizzatori; così ad es. la trasformazione delle sostanze amidacee in zucchero che si compie nella bocca per azione della ptialina (fermento contenuto nella saliva) è una vera reazione catalitica.

Si ottiene ossigeno arroventando certi ossidi metallici, come il biossido di manganese o pirolusite:

$$\underset{\text{biossido di manganese}}{3\,Mn\,O_2} = \underset{\text{tetrossido di manganese}}{Mn_3\,O_4} + O_2$$

o il perossido di bario:

$$\underset{\text{perossido di bario}}{Ba\,O_2} = \underset{\text{ossido di bario}}{Ba\,O} + O$$

Quest'ultimo metodo, preconizzato da Boussingault, venne reso industriale dai fratelli Brin e permette di ottenere ossigeno a prezzo modico. Infatti scaldando a 500° dell'ossido di bario *Ba O* in presenza di aria, si forma, secondo una reazione inversa alla precedente, del perossido di bario, il quale a 800° si decompone come sopra è indicato. Il processo è continuo e l'ossigeno ottenuto è quello estratto dall'atmosfera.

Nell'industria l'ossigeno purissimo si ottiene per elettrolisi dell'acqua, o estraendolo dall'aria liquida per distillazione frazionata, come vedremo in seguito.

L'ossigeno è un gas incoloro e inodoro, della densità di 1,1045 (aria=1), che fu liquefatto quasi contemporaneamente da Cailletet e da Pictet nel 1877, raffreddandolo a -119° e comprimendolo a 50 atmosfere; l'ossigeno liquido solidifica a -227° in una massa azzurrognola. Viene poco assorbito dall'acqua.

Funziona, salvo rare eccezioni, da bivalente e si unisce con tutti gli elementi, salvo forse con il fluoro. Mantiene la combustione e la respirazione: infatti un fuscello in ignizione si infiamma immergendolo nell'ossigeno; una candela posta in un ambiente privo di ossigeno, si spegne tosto; un animale introdotto nello stesso ambiente in breve agonizza e muore. Questo ci dimostra che nell'aria, ove la combustione e la respirazione sono possibili, esiste ossigeno. Le combustioni nell'ossigeno puro avvengono con maggior facilità che nell'aria, ove l'ossigeno è diluito dall'azoto e da altri gas; infatti una spirale di ferro rovente introdotta nell'ossigeno puro brucia vivamente con proiezione di particelle incandescenti di sesquiossido di ferro. (*)

(*) Le combinazioni dell'ossigeno con gli elementi sono chiamate *ossidi* (vedi a pag. 56); si distinguono in *biossidi, triossidi, tetraossidi,* secondo che l'elemento è unito con 2, 3 oppure 4 atomi di ossigeno; si dicono *sesquiossidi* se per ogni 2 atomi dell'elemento contengono 3 atomi di ossigeno, come il sesquiossido di ferro $Fe_2\,O_3$.

Il fenomeno della combinazione di una sostanza con l'ossigeno prende il nome di *ossidazione* e in generale per *ossidazione* s'intende *l'addizione di ossigeno ad un elemento o ad un composto chimico*. Le sostanze capaci di ossidare son dette *ossidanti*.

L'ossigeno viene adoperato per produrre fiamme molto calorifiche, per ossidare alcuni oli vegetali usati nella fabbricazione delle vernici; in medicina nei casi di asfissia, nelle malattie di cuore, ecc., per facilitare la combustione. Trovasi in commercio compresso in cilindri di acciaio (bombe) a 120-130 atmosfere, da cui lo si travasa in recipienti più piccoli contenenti 300 l. compressi a 15 atmosfere.

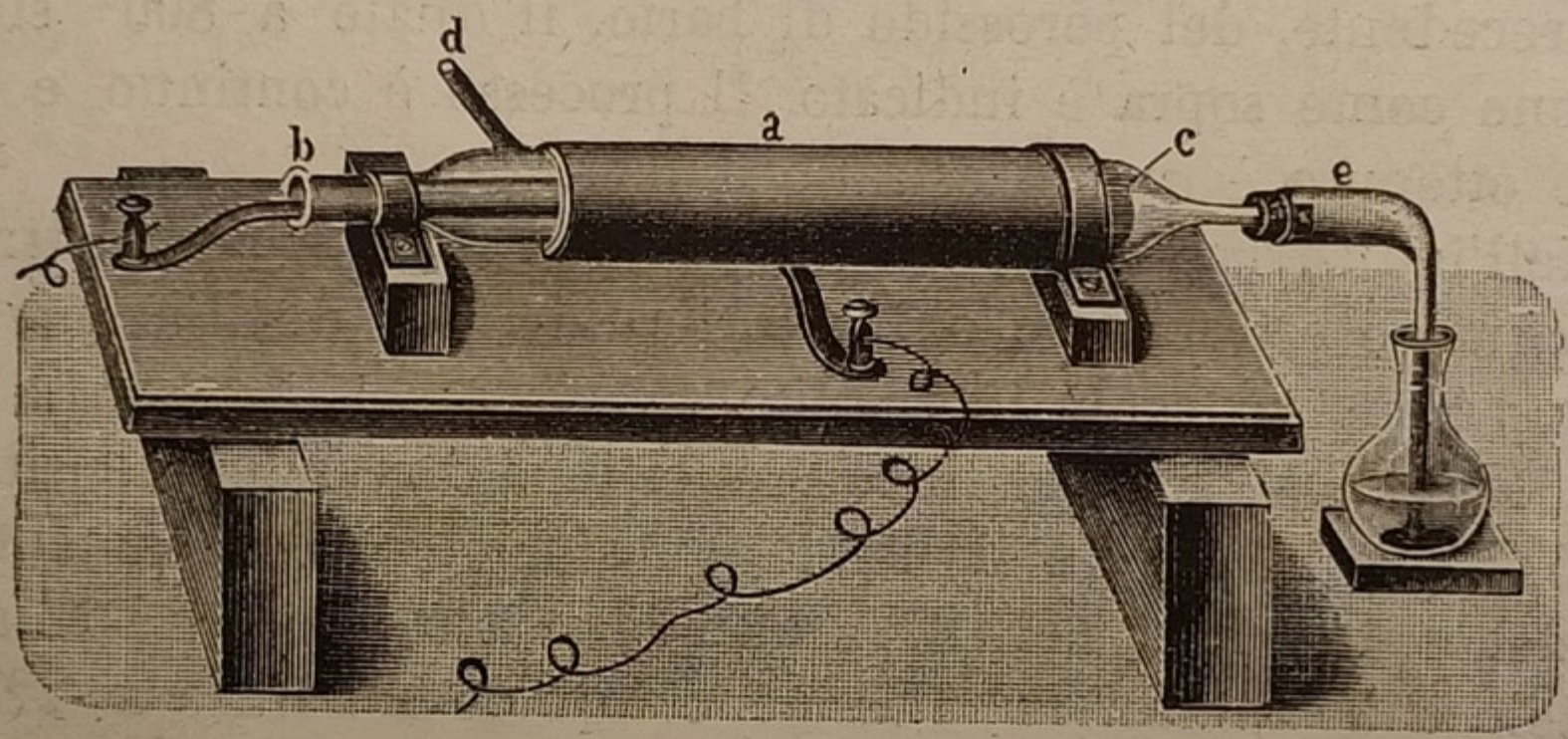


Fig. 4 — Ozonogeno scolastico del Siemens.

È costituito da due cilindri di vetro *a* e *b* concentrici, l'interno è ripieno di stagnola, l'esterno è rivestito di stagnola. I due tubi sono in comunicazione con i poli di un rocchetto Ruhmkorff e per *d* nello spazio compreso fra i due tubi si fa passare una corrente di ossigeno.

Ozono: O_3. — Esiste in traccie nell'aria, in ispecie dopo temporali, e lo si ottiene per trasformazione dell'ossigeno comune, mediante speciali reagenti chimici (fosforo inumidito in presenza di ossigeno, fluoro su acqua), o mediante l'effluvio elettrico, cioè la scarica silenziosa di correnti elettriche ad alta tensione. Per la preparazione industriale si ricorre a queste scariche, che si fanno avvenire in un'atmosfera di ossigeno o di aria. Un ozonogeno si può considerare costituito semplicemente da due lamine parallele e molto vicine di vetro, ricoperte all'esterno da fogli di stagnola, messi in contatto con il trasformatore elettrico. Nello spazio compreso fra le lamine scocca l'effluvio elettrico e vi si fa passare dell'ossigeno, il quale si trasforma in ozono. La trasformazione non è mai completa, per

cui si ottiene soltanto aria od ossigeno ozonizzato; facendo però passare questo in un tubo molto raffreddato (immerso nell'ossigeno liquido) l'ozono si condensa in un liquido azzurro cupo, esplosivo. La formazione dell'ozono ha luogo con assorbimento di 36208 calorie.

Scoperto dal Schönbein nel 1840, l'ozono è un gas d'odore acre, dal colore azzurrognolo; poco stabile, si decompone in ossigeno comune già alla temperatura ordinaria, con sviluppo del calore assorbito nella sua preparazione. L'ozono manifesta quindi proprietà ossidanti assai più energiche di quelle dell'ossigeno; infatti scolora la tintura di tornasole e di indaco, intacca quasi tutte le sostanze organiche, trasforma i solfuri in solfati, colora in azzurro la tintura alcoolica di resina di guaiaco. Possiede pure un'energica azione microbicida e liquefa a —119° in un liquido azzurro esplosivo. La presenza dell'ozono si constata con la carta di amido iodurato, cioè con carta imbevuta di salda di amido e di ioduro potassico; l'ozono mette in libertà il iodio dal ioduro di potassio:

$$\underset{\text{ioduro potassico}}{2\,KI} + \underset{\text{acqua}}{H_2O} + O_3 = \underset{\text{idrato potassico}}{2\,KOH} + O_2 + \underset{\text{iodio}}{I_2}$$

e il iodo fornisce con l'amido una colorazione azzurra.

È attualmente impiegato nella sbianca dei tessuti, nell'ossidazione degli olî siccativi, per invecchiare artificialmente liquidi alcoolici e specialmente per sterilizzare acque inquinate da usarsi come bevanda.

Composti ossigenati dell'idrogeno. — Si conoscono attualmente due composti dell' idrogeno con l'ossigeno, cioè l'ACQUA H_2O e l'ACQUA OSSIGENATA H_2O_2.

ACQUA: H_2O. Peso molecolare: 18,016.

Se sopra una fiamma di idrogeno si pone una campana di vetro si scorge che sulle pareti fredde di questa si condensano delle minutissime goccioline di acqua. Il Macquer e poi il Cavendisch (1781) ammisero essere l' acqua un composto di idrogeno e ossigeno; le ricerche ulteriori di Lavoisier e di Gay-Lussac dimostrarono che essa risulta dalla combinazione di 2 volumi di idrogeno e 1 volume di ossigeno.

L'acqua è uno dei composti più sparsi in natura, ove esiste

in tre stati d'aggregazione: solida nel ghiaccio, liquida nel mare, nei fiumi, nei laghi, ecc., allo stato di vapore nell'atmosfera. Quando è pura non possiede nè odore, nè sapore; è incolora se veduta sotto un piccolo spessore, in strati di oltre due metri è leggermente azzurrognola.

L'acqua si solidifica a *0°* quando la pressione è di 760 mm. di mercurio; ad una temperatura inferiore se è in perfetta tranquillità o nel vuoto. Questo cambiamento di stato d'aggregazione

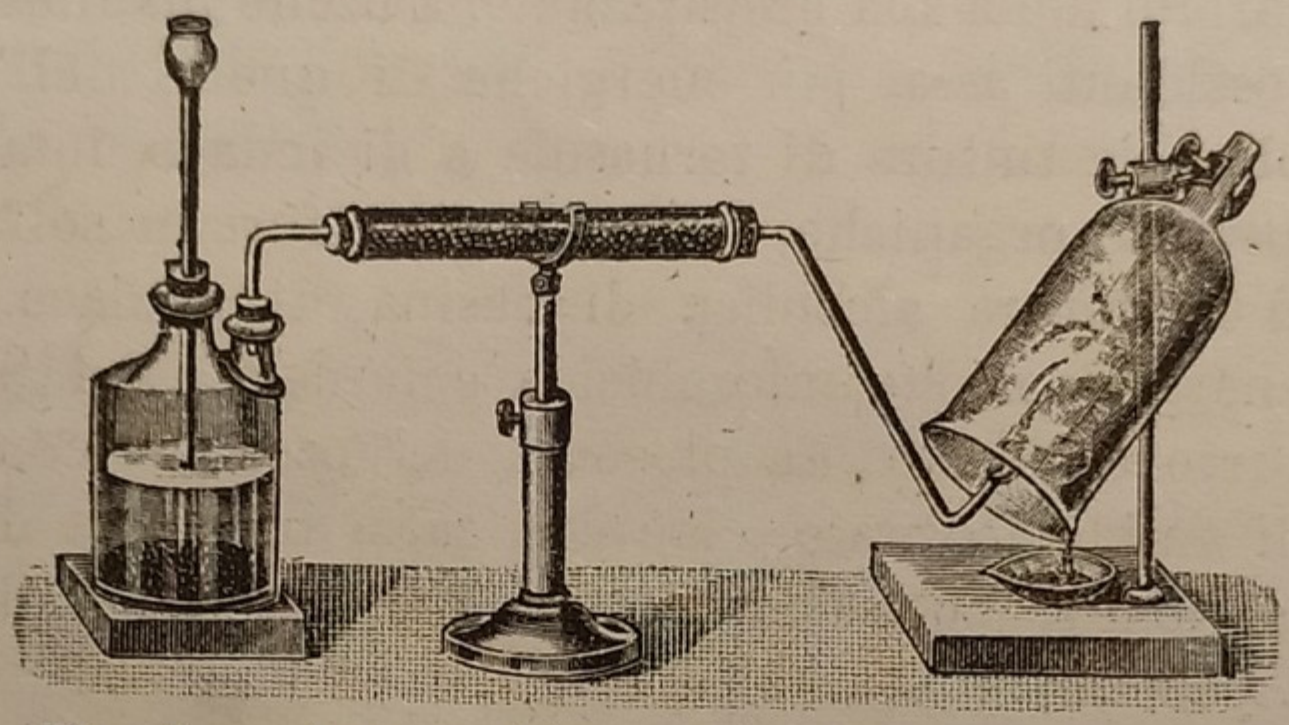


Fig. 5 — Apparecchio per la sintesi dell'acqua.

Si fa sviluppare nella boccia di Woulf, posta a sinistra, dell'idrogeno, che, essicato nel tubo orizzontale contenente pietra pomice imbevuta di acido solforico concentrato, si accende sotto una campana di vetro. Questa in breve si ricopre di goccioline di acqua.

ha luogo con un aumento di volume, pari al 7 %. Il peso specifico del ghiaccio, rispetto a quello dell'acqua, è 0,916 ed è per questo che esso galleggia sull'acqua. Alla pressione di 760 mm. di mercurio il ghiaccio fonde costantemente a *0°*, assorbendo 80 calorie per trasformarsi in acqua liquida a *0°*. L'acqua evapora a tutte le temperatura e a 100° C. e alla pressione atmosferica normale bolle; un volume di acqua a 100° fornisce 1696 volumi di vapore acqueo alla stessa temperatura. Il peso specifico del vapor d'acqua è 0,622 (aria=1) e per trasformare un gr. d'acqua a 100° in vapore alla stessa temperatura occorrono 536 calorie *(calore di vaporizzazione dell'acqua)*.

L'acqua costituisce un ottimo solvente per un gran numero di sostanze solide, liquide o gasose (*). Dalle loro soluzioni

(*) Si chiama *soluzione* il fenomeno per cui una sostanza solida passa allo stato liquido disseminando omogeneamente le sue molecole in un altro liquido, che prende il nome di *solvente*. Se invece di una sostanza solida si ha una sostanza liquida il fenomeno è detto *mescolanza*, se è gasosa vien detto *assorbi-*

acquose molte sostanze si separano in cristalli trattenendo una certa quantità di acqua, la quale prende il nome di *acqua di cristallizzazione*. Le sostanze che ne contengono chiamansi *idratate* e per riscaldamento a 100° *C*. la perdono più o meno completamente; esse sono dette *anidre* quando tutta l'acqua di cristallizzazione è stata eliminata. Le sostanze anidre si sciolgono nell'acqua con svolgimento di calore; così il cloruro di calcio cristallizzato con 6 molecole di acqua e la cui formola è quindi $Ca\ Cl_2 + 6\ H_2\ O$, si scioglie nell'acqua con raffreddamento, mentre lo stesso sale disidratato si scioglie con sviluppo di calore. Molte sostanze anidre capaci di combinarsi con acqua, come il cloruro di calcio fuso, l'acido solforico concentrato, l'anidride fosforica, ecc., ne sono talmente avide, da sottrarla a corpi che ne contengono e servono quindi da *sostanze essiccanti*.

In generale le sostanze allo stato anidro sono *igroscopiche*, cioè si idratano facilmente assorbendo il vapor acqueo atmosferico. Il carbonato di potassio anidro ne assorbe tanto da passare allo stato di soluzione; le sostanze che si comportano analogamente si dicono *deliquescenti* e il fenomeno prende il nome di *deliquescenza*. Alcune sostanze cristallizzate, come il carbonato sodico $Na_2\ CO_3 + 10\ H_2\ O$, se esposte all'aria perdono l'acqua che contengono già alla temperatura ordinaria, e diven-

---

mento. La solubilità di una sostanza, cioè la quantità in gr. di sostanza che si scioglie in 100 gr. del solvente, dipende dalla qualità della sostanza che viene disciolta e da quella del solvente, dalla pressione e dalla temperatura. Una soluzione dicesi *satura* quando tiene disciolta la massima quantità di sostanza capace di sciogliersi a quella temperatura. Da essa, per raffreddamento o per evaporazione del solvente, la sostanza disciolta si separa sovente in cristalli. Talvolta una soluzione contiene disciolta più sostanza di quella necessaria per renderla satura: essa dicesi allora *soprasatura*. In generale le soluzioni delle sostanze cristallizzate hanno luogo con assorbimento di calore; su questo fatto si basa la preparazione delle *miscele frigorifere*: miscele saline, che nella dissoluzione in acqua, producono un abbassamento di temperatura. Così con 1 p. di cloruro sodico e 3 p. di ghiaccio pesto si ottiene un raffreddamento di circa 21° C., cioè se la temperatura iniziale è di *0°* si può arrivare a — 21° C.

Si deve poi differenziare la *soluzione fisica* in cui la sostanza che si scioglie non subisce alcuna modificazione chimica, dalla *soluzione chimica* nella quale la sostanza reagisce con il solvente. Così sciogliendo del cloruro di sodio nell'acqua si ha una soluzione fisica, perchè la sostanza conserva inalterate le sue proprietà caratteristiche e si può ricuperare inalterata ad es. per evaporazione del solvente; invece sciogliendo lo zinco nell'acido solforico si ottiene una soluzione chimica, dal momento che lo zinco si trasforma in solfato secondo una nota reazione.

tano opache e polverose; il fenomeno si chiama *efflorescenza* e si dice che quelle sostanze *sfioriscono.*

L'acqua vien decomposta dal calore in una miscela di 2 volumi di idrogeno e 1 di ossigeno; la decomposizione comincia solo ad una temperatura prossima a 950° C. ed è completa a 2500°-3000° C. I metalli alcalini la decompongono alla temperatura ordinaria; il carbone, il ferro, il manganese, ecc. quando sono arroventati.

L'analisi quantitativa dell'acqua venne fatta nel 1783 dal Lavoisier e si può effettuare con l'elettrolisi di acqua leggermente acidulata; 100 p. in peso contengono: 11,11 p. di idrogeno e 88,89 p. di ossigeno. Il controllo della composizione chimica dell'acqua venne fatto nel 1843 da Dumas e Stas e si effettua introducendo 2 volumi di idrogeno e 1 volume di ossigeno in un *eudiometro,* (*) circondato da vapori che lo riscaldano a 100° C.; facendo scoccare nell'interno dell'eudiometro una scintilla elettrica, si forma acqua allo stato di vapore, la quale occupa esattamente 2 volumi.

Le acque che si trovano in natura si classificano a seconda delle loro origini in *meteoriche* e *superficiali* e a seconda della loro composizione in *minerali* e *potabili.* Sono meteoriche le acque piovane, la neve, la grandine, ecc.; esse sono ricche di gas e di sostanze azotate che hanno sciolto nell'attraversare l'atmosfera. Le acque superficiali possono essere *correnti* (acque di fiumi, di laghi) o *stagnanti* (stagni, paludi); sono ricche di sostanze minerali e organiche disciolte o in sospensione. Le acque minerali contengono un'elevata quantità di sostanze solide o gasose inorganiche, come l'acqua del mare, ricca di cloruri di sodio, di magnesio; l'acqua di Hunyadi-Ianos contenente solfati di sodio e di magnesio; l'acqua di Vichy ricca di bicarbonati alcalini e di anidride carbonica, ecc. Le acque sorgive che scaturiscono alla temperatura dell'ambiente o minore e contengono una minima quantità di sali estranei, sono comprese nel gruppo delle *acque potabili.* Sotto questo nome si raggruppano le acque che possono servire all'alimentazione dell'uomo, senza

---

(*) L'eudiometro è una campanella di vetro graduata, munita presso la estremità chiusa, di due fili di platino, che attraversano le pareti di vetro e possono mettersi in comunicazione con un trasformatore elettrico.

recargli danno. L'acqua pluviale e quella proveniente dalla fusione delle nevi non sono raccomandabili come acque potabili, perchè troppo aerate e ricche di composti azotati; le acque delle cisterne, dei fiumi e dei laghi possono facilmente inquinarsi ed essere causa di infezioni. L'acqua potabile deve essere fresca, limpida, ben aerata, incolora, senza alcun odore, con sapore gradevole, ma punto marcato; la sua temperatura può oscillare durante l'anno fra 8° e 15°. Deve contenere delle sostanze minerali disciolte in quantità non superiore a gr. 0,5 per litro, ed esser priva di sostanze organiche e di esseri organizzati patogeni. Deve sciogliere il sapone producendo in poco tempo una forte schiuma, senza formare grumi, cuocere facilmente i legumi, e non intorbidare per riscaldamento: deve cioè non essere ricca di sali calcarei. Quando questi sono contenuti abbondantemente, l'acqua dicesi *dura* o *cruda* e non va usata come bevanda.

Acqua ossigenata: $H_2\ O_2$. — Prende anche il nome di *perossido di idrogeno;* si trova in traccie nell'atmosfera e si forma nelle ossidazioni lente che avvengono in presenza di aria o per combinazione dell'idrogeno con l'ossigeno sotto l'azione dei raggi ultravioletti. Scoperta nel 1818 dal Thenard, si prepara trattando il perossido di bario con acido solforico diluito:

$$\underset{\text{perossido di bario}}{Ba\ O_2} + \underset{\text{acido solforico}}{H_2\ S\ O_4} = H_2\ O_2 + \underset{\text{solfato di bario}}{Ba\ S\ O_4}$$

il liquido separato per filtrazione dal solfato di bario insolubile, contiene l'acqua ossigenata e lo si concentra nel vuoto.

Il perossido d'idrogeno anidro è un liquido incoloro, sciropposo, del peso specifico 1,49. Si decompone facilmente in acqua e ossigeno, con sviluppo di calore, specialmente se posto in presenza di sostanze organiche o di alcuni metalli (argento, oro, platino, ecc.) finamente suddivisi, i quali agiscono da catalizzatori. È un energico ossidante, appunto perchè cede facilmente ossigeno: decolora molte sostanze colorate, trasforma i solfuri in solfati, gli ossidi di calcio, bario e stronzio in perossidi, ecc. Talvolta agisce da riducente, poichè l'atomo di ossigeno messo in libertà nella decomposizione dell'acqua ossigenata, può sottrarre un altro atomo di ossigeno alle sostanze che ne contengono, per passare allo stato molecolare. Così dall'ossido di argento si libera l'argento:

$$\underset{\text{ossido d'argento}}{Ag_2O} + H_2O_2 = \underset{\text{argento}}{2Ag} + H_2O + O_2$$

La salda d'amido iodurata si colora, in presenza di perossido di idrogeno, come avviene per l'ozono. La sua formola di struttura è *H-O-O-H* e rappresenta l'ossidrile libero.

In commercio si trova allo stato di diluizione a 12 volumi, cioè tale da liberare 12 volumi di ossigeno da un suo volume o più concentrata, come acqua ossigenata a 100 volumi (peridrol) se capace di sviluppare 100 volte il suo volume di ossigeno. Viene adoperata largamente per decolorare paglia, tessuti fini di lana e seta, per imbiancare i capelli, è pure dotata di proprietà antisettiche, per cui è adatta alla conservazione dei liquidi fermentascibili e per la disinfezione delle ferite.

CAPITOLO V.

Gruppo degli alogeni.

Si dà il nome di *alogeni* (generatori di sali) agli elementi: fluoro, cloro, bromo e iodo, perchè unendosi direttamente ai metalli e alle basi danno dei sali. Questi 4 elementi manifestano grandi analogie fra loro; crescendo il peso atomico cresce il peso specifico e si passa dal fluoro gasoso e di difficile liquefazione, al cloro gas che si liquefa facilmente, al bromo liquido alla temperatura ordinaria e al iodo che è solido. L'affinità per l'idrogeno e i metalli diminuisce con il crescere del peso atomico, onde si può in molti composti spostare il iodo con il bromo, il bromo con il cloro, ecc. Verso l'ossigeno l'affinità cresce con l'aumentare del peso atomico, perciò i composti ossigenati più stabili sono quelli di iodo. Funzionano di solito da monovalenti, ma anche da tri, penta ed eptavalenti.

I.

Fluoro.

Simbolo *F*. Peso atomico: 19.

Non esiste in natura allo stato libero, per la sua elevata energia chimica; si combina con tutti gli altri elementi, salvo forse con l'ossigeno. Allo stato di combinazione trovasi in natura

nella *fluorite* (fluoruro di calcio $Ca\ F_2$) o nella criolite (fluoruro doppio di alluminio e sodio). Si riscontra pure in molti fosfati naturali, nelle ossa, nello smalto dei denti, nelle ceneri di parecchie piante. Fu isolato, per la prima volta, dal Moissan nel 1886, sottoponendo all'elettrolisi dell'acido fluoridico anidro in recipienti di platino iridiato, raffreddati a —26° C:

$$\underset{\text{acido fluoridrico}}{HF} = H + F$$

All'anodo si svolge il fluoro come gas verde giallognolo, di odore sgradevole. Il fluoro è di tutti i metalloidi quello dotato di maggiori affinità; si combina anche a bassa temperatura con l'idrogeno, il iodo, lo zolfo, il silicio, ecc., e con i metalli eccetto l'oro e il platino, i quali vengono intaccati verso i 300° C. Non si combina direttamente con l'ossigeno, l'azoto e l'argo. Sposta il cloro, il bromo e il iodo nei loro composti salini. Liquefa a —183° C. perdendo molta della sua energia chimica; diventa solido a —233° C.

Acido fluoridrico: *H F.* — L'idrogeno e il fluoro si combinano già a freddo con una violenta esplosione, formando l'acido fluoridrico, il quale era noto ai chimici fin dal XVII secolo; venne però ottenuto allo stato puro dallo Scopoli nel 1784. Lo si prepara comunemente distillando in una storta di platino o di piombo del fluoruro di calcio ridotto in polvere fina con dell'acido solforico concentrato (*):

$$\underset{\text{fluoruro di calcio}}{Ca\ F_2} + \underset{\text{acido solforico}}{H_2\ SO_4} = 2\,HF + \underset{\text{solfato di calcio}}{Ca\ SO_4}$$

L'acido fluoridrico è un gas incoloro, con odore pungente, fuma fortemente all'aria umida; è velenoso e intacca la pelle producendo delle piaghe dolorose. A freddo si condensa in un liquido incoloro che bolle a 19°,5 C. e diventa solido a —92°,3. Intacca rapidamente i metalli e molte sostanze organiche, eccetto la cera, la paraffina e le resine. Viene assorbito facilmente

(*) In generale un acido si ottiene trattando un suo sale con un acido più energico, qual'è l'acido solforico a temperatura più o meno elevata, e separandolo dalle sostanze estranee presenti, che possono essere le reagenti e quelle formatesi contemporaneamente.

dall'acqua e la soluzione deve essere conservata in vasi di piombo, di platino o di guttaperca, sui quali non esercita alcuna azione. Si combina con le anidridi, così l'anidride silicica (silice) è trasformata in fluoruro di silicio gasoso:

$$\underset{\text{anidride silicica}}{Si\,O_2} + 4\,H\,F = \underset{\text{fluoruro di silicio}}{Si\,F_4} + 2\,H_2\,O$$

Il vetro, che è un composto dell'anidride silicica, viene pure intaccato: ponendo in una capsula di platino o di piombo del fluoruro di calcio e un eccesso di acido solforico concentrato e ricoprendola con una lastra di vetro rivestita di cera, su cui si sono incise, ad esempio, delle parole, l'acido fluoridrico gasoso che si svolge intacca il vetro posto allo scoperto e dopo un certo tempo, togliendo lo strato di cera, si osservano sulla lastra di vetro le parole incise, incavate e translucide. Se si ricorre invece ad una soluzione di acido fluoridrico l'incisione è trasparente.

L'acido fluoridrico è un acido energico, molto stabile. Si usa per incidere il vetro e come antisettico, per impedire fermentazioni dannose nella preparazione industriale dell'alcool.

Non si conoscono fino ad oggi composti ossigenati del fluoro.

II.

Cloro.

Simbolo: Cl. Peso atomico: 35,46.

Non si trova in natura allo stato libero, ma abbonda allo stato di combinazione nei cloruri metallici, come il salgemma (cloruro di sodio), la silvite (cloruro di potassio). Scoperto nel 1774 dallo Scheele, il cloro si prepara scaldando acido cloridrico con sostanze capaci di cedere ossigeno, il quale si unisce all'idrogeno dell'acido formando acqua e lasciando libero il cloro. Si ricorre per i composti ossidanti al clorato potassico, al permanganato di potassio (metodo Graebe), più comunemente al biossido di manganese. Riscaldando adunque acido cloridrico con biossido di manganese si svolge cloro:

$$\underset{\text{biossido di manganese}}{Mn\,O_2} + \underset{\text{acido cloridrico}}{4\,H\,Cl} = 2\,H_2\,O + Cl_2 + \underset{\text{cloruro di manganese}}{Mn\,Cl_2}$$

Per il cloro dal cloruro di sodio

$$2\,NaCl + 2\,H_2SO_4 + MnO_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2\,H_2O + Cl_2$$

il quale si raccoglie in un vaso aperto, poichè essendo più pesante dell'aria, sposta questa sino a riempirlo.

Operando con un catalizzatore opportuno (pietra pomice imbevuta di cloruro di rame e riscaldata a 400°), l'acido cloridrico reagisce direttamente con l'ossigeno atmosferico e libera il cloro (processo Deacon):

$$2\,HCl + O = H_2O + Cl_2$$

Nell'industria la quasi totalità del cloro viene ottenuta per elettrolisi di una soluzione acquosa di cloruro sodico:

$$\underset{\text{cloruro sodico}}{NaCl} = \underset{\text{sodio}}{Na} + Cl$$

il cloro si svolge all'anodo e al catodo il sodio reagisce sull'acqua, come fu detto parlando dell'idrogeno, formando idrogeno e soda caustica:

$$Na + H_2O = NaOH + H$$

Perciò i prodotti finali dell'elettrolisi sono il cloro e l'idrogeno gasosi e la soda caustica che rimane in soluzione.

Il cloro è un gas giallo verdastro, d'odore acuto ed irritante; la sua densità rispetto all'aria è di 2,49, rispetto all'idrogeno 35,81. Liquefa a 0° C. sotto la pressione di 6 atmosfere in un liquido giallo oro, il quale bolle a -33°,6 e diventa solido a -102°. È difficilmente assorbito dall'acqua calda, assai più dalla fredda: a 8° un volume di acqua scioglie 3 volumi di cloro. La soluzione acquosa di questo gas si chiama *acqua di cloro*, essa possiede tutte le proprietà del cloro gasoso e si scompone lentamente alla luce, poichè il cloro si unisce all'idrogeno dell'acqua formando acido cloridrico e mettendo in libertà l'ossigeno:

$$Cl_2 + H_2O = 2\,HCl + O$$

per cui il cloro può agire come ossidante, ma solo in presenza di acqua. L'acqua di cloro fortemente raffreddata, deposita dell'*idrato di cloro* $Cl_2 + 8\,H_2O$ in cristalli incolori poco stabili.

Si combina direttamente con tutti gli elementi, eccettuato con l'ossigeno, l'azoto e i gas inattivi; sovente la combinazione avviene con sviluppo di luce e di calore: l'idrogeno e il cloro mescolati ed esposti alla luce solare anche diffusa, si uniscono

con esplosione. Il cloro sposta il iodio nei ioduri e il bromo nei bromuri. Il ione Cl' dei cloruri solubili si combina facilmente con il ione argento Ag· contenuto in una soluzione di nitrato di argento, formando cloruro di argento Ag Cl bianco, caseoso, insolubile in acqua, solubile in ammoniaca.

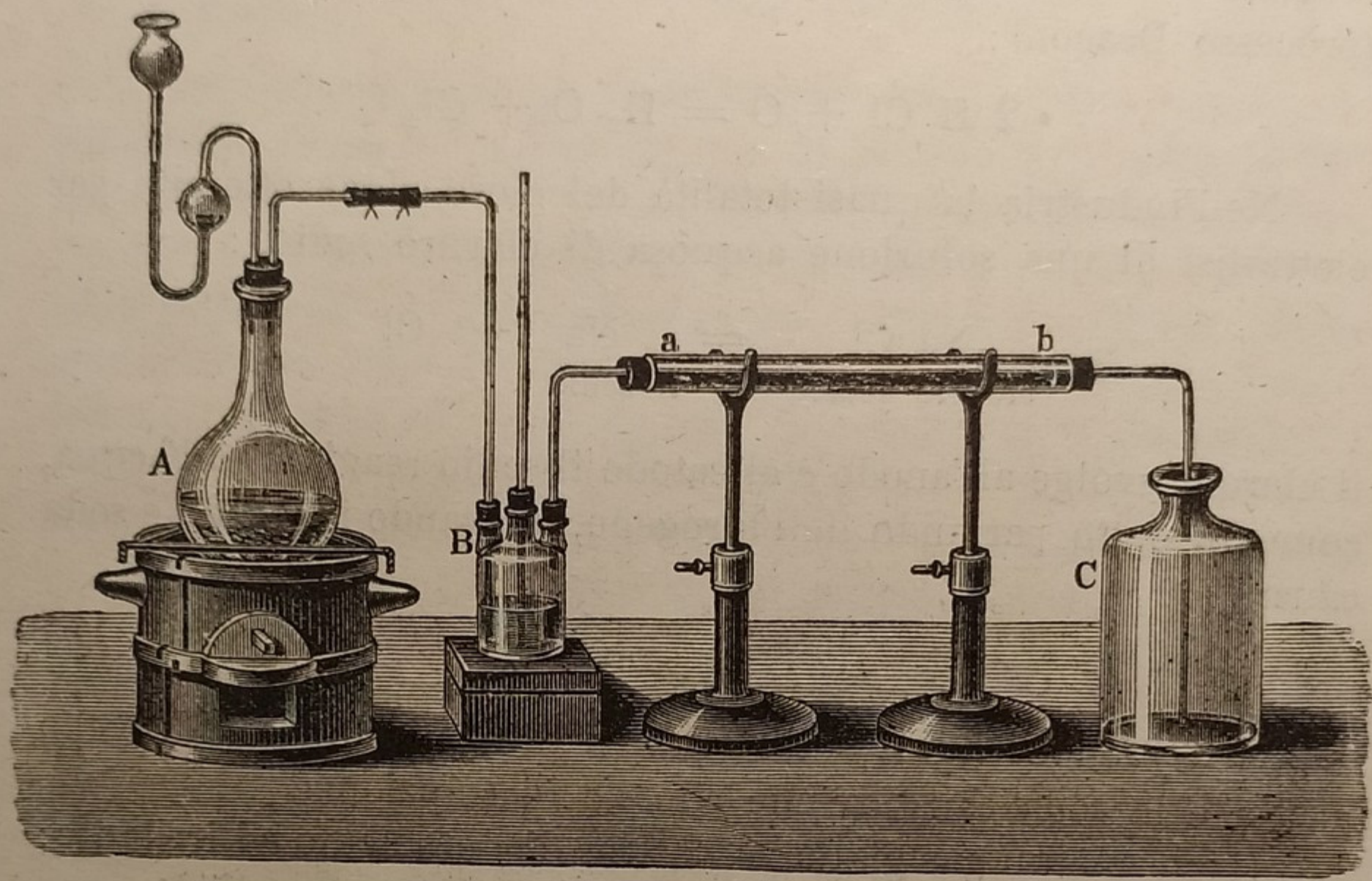


Fig. 6 — Preparazione del cloro gasoso secco.

Dal pallone *A*, dove si produce, il cloro si lava nella boccia di Woulf *B*, si dissecca nel tubo *a b* e si raccoglie per spostamento d'aria nel recipiente *C*.

A causa del suo potere ossidante, il cloro viene applicato nella sbianca delle fibre tessili vegetali, della carta, ecc.; si adopera compresso o liquefatto in bombe d'acciaio, oppure lo si fa sviluppare nel momento dell'uso dagli ipocloriti metallici. Il cloro liquido viene utilizzato per estrarre lo stagno dai ritagli di latta, poichè si unisce a 40°-50° con lo stagno formando cloruro stannico, mentre il ferro a quella temperatura non viene quasi attaccato. Serve altresì a preparare il tetracloruro di carbonio $C\,Cl_4$, il cloruro d'acetile, il cloruro di metile e numerosi altri derivati organici.

Acido cloridrico : HCl. — L'acido cloridrico allo stato libero si trova in natura nei gas vulcanici, nelle acque del Rio Vinaigre (America del Sud), nel succo gastrico dei mammiferi. È molto più diffuso allo stato di combinazione con certi metalli,

in particolar modo con il sodio. Era noto agli antichi alchimisti con il nome di *spirito di sale;* venne studiato profondamente dal Priestley che lo chiamò *acido muriatico* e poi dal Davy (1810) che ne determinò la natura.

Acido cloridrico si forma per unione diretta del cloro con

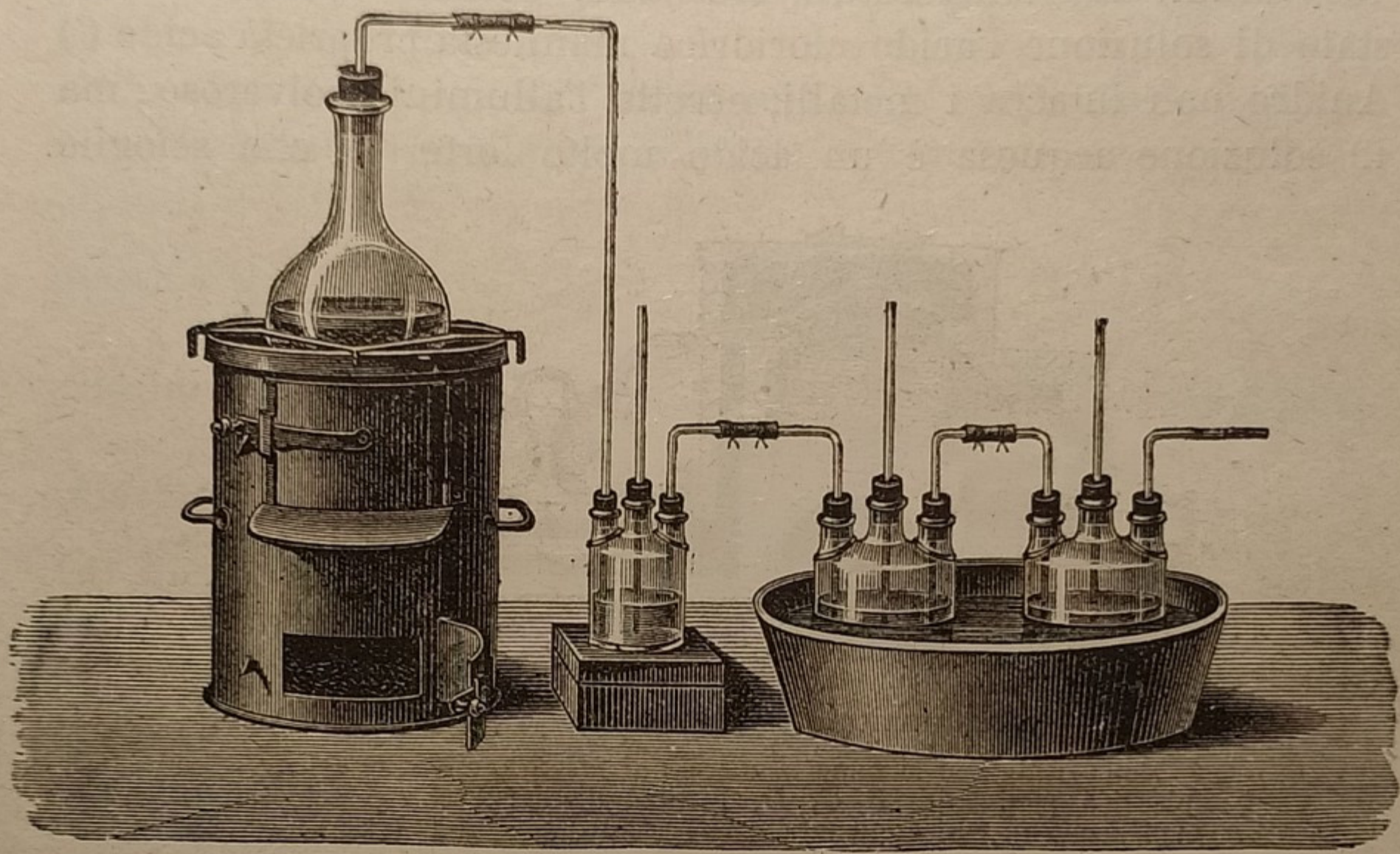


Fig. 7. — Preparazione dell'acido cloridrico in soluzione acquosa.

l'idrogeno e si prepara per riscaldamento di un cloruro con un acido energico; comunemente si fa agire acido solforico sopra cloruro di sodio. A temperatura non troppo elevata si ha la reazione:

$$\underset{\text{cloruro sodico}}{Na\,Cl} + \underset{\text{acido solforico}}{H_2\,SO_4} = H\,Cl + \underset{\text{bisolfato sodico}}{Na\,HSO_4}$$

innalzando la temperatura al calor rosso, il bisolfato di sodio formatosi agisce sopra il cloruro sodico inalterato, se questo venne aggiunto in eccesso e si libera nuovo acido cloridrico:

$$Na\,H\,SO_4 + Na\,Cl = \underset{\text{solfato sodico}}{Na_2\,SO_4} + H\,Cl$$

L'acido cloridrico, che si svolge allo stato di gas, viene fatto gorgogliare nell'acqua, da cui è assorbito e si ottiene una soluzione più o meno concentrata, che è posta in commercio con il nome di acido cloridrico.

L'acido cloridrico è un gas incoloro, d'odore acre e pungente, fuma fortemente all'aria umida. Liquefa a -80°,3 alla pressione atmosferica, condensandosi in un liquido incoloro, del peso specifico di 0,83 a 15° C. La sua densità rispetto all'aria è di 1,26. È assorbito facilmente dall'acqua, di cui un volume ne assorbe 450 volumi alla temperatura ordinaria. Soltanto quando è allo stato di soluzione l'acido cloridrico manifesta proprietà acide (*) Anidro non intacca i metalli, eccetto l'alluminio polveroso; ma in soluzione acquosa è un acido molto forte (**), che scioglie

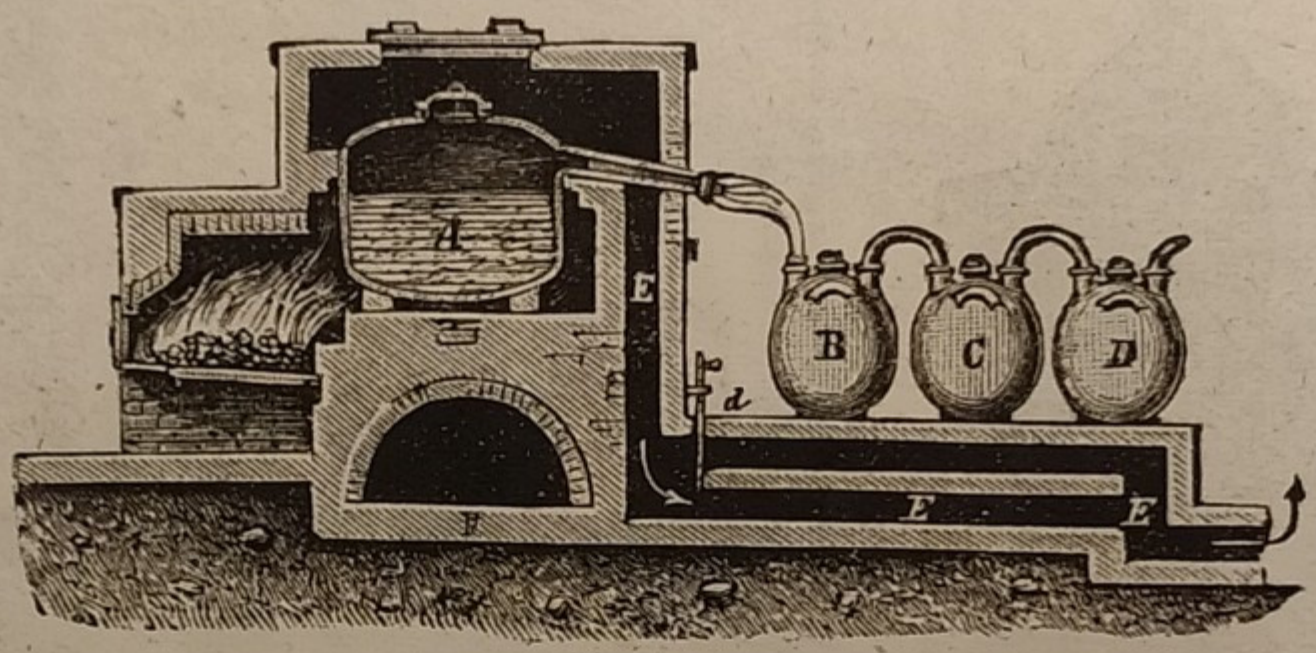


Fig. 8 — Preparazione industriale dell'acido cloridrico.

Nella caldaia *A* si pone la miscela di $H_2 SO_4$ e *NaCl;* nei recipienti o *bombonnes B, C, D,* si raccoglie l'*HCl* che si scioglie nell'acqua in essi contenuta.

parecchi metalli, sviluppando idrogeno e formando i sali corrispondenti, cioè i *cloruri,* la maggior parte dei quali è solubile nell'acqua. L'acido cloridrico si decompone nei suoi elementi con la corrente elettrica; questa reazione permette di determinare la composizione centesimale. È un composto molto stabile

---

(*) Per questa ragione il composto H Cl allo stato anidro è chiamato da alcuni *cloruro di idrogeno.*

(**) L'esperienza ha fatto conoscere da molto tempo che gli acidi e le basi manifestano una *attività chimica* o una *forza* molto differente nelle reazioni che dipendono dalla loro natura acida e basica; il comportamento diverso si esprime ordinariamente dicendo che le proprietà acide o basiche sono *energiche* o *deboli.* Così si dice che l'acido cloridrico è un acido forte, mentre l'acido acetico è un acido debole; che l'idrato di potassio è una base molto energica e l'idrato ammonico una base assai debole. Poichè le proprietà chimiche speciali degli acidi sono dovute agli idrogenioni e quelle delle basi agli ossidrilioni, questa diversa attività chimica deve dipendere dal numero degli idrogenioni e degli ossidrilioni presenti, cioè dal grado di dissociazione degli acidi e delle basi. Gli acidi e le basi forti sono quindi molto dissociati, mentre lo sono in grado minore gli acidi e le basi deboli.

sotto l'azione del calore, poichè comincia a decomporsi solo a 1500° C.

Viene adoperato per la preparazione del cloro, di parecchi cloruri, in tintoria e nella fabbricazione di molte sostanze organiche. L'acido cloridrico commerciale è colorato in giallo, perchè contiene disciolto come impurità del cloruro ferrico.

Composti ossigenati del cloro. — Il cloro e l'ossigeno non si combinano direttamente fra loro, tuttavia si conoscono le anidridi e gli acidi seguenti:

anidride ipoclorosa $Cl_2\ O$ → acido ipocloroso $H\ Cl\ O$
? acido cloroso $H\ Cl\ O_2$
anidride ipoclorica $Cl_2\ O_4$ → miscela di acido cloroso e clorico
? acido clorico $H\ Cl\ O_3$
anidride perclorica $Cl_2\ O_7$ → acido perclorico $H\ Cl\ O_4$

Non sono note adunque l'anidride clorosa $Cl_2\ O_3$ corrispondente all'acido cloroso, e l'anidride clorica $Cl_2\ O_5$ che corrisponde all'acido clorico (*). Accenneremo brevemente a queste sostanze, in cui la stabilità aumenta con il crescere della valenza del cloro.

L'ANIDRIDE IPOCLOROSA $Cl_2\ O$ è un gas giallo bruno, d'odore sgradevole, solubile nell'acqua formando l'ACIDO IPOCLOROSO $H\ Cl\ O$, il quale si conosce soltanto in soluzione acquosa, che si ottiene pure distillando i suoi sali con un acido debole. Forma una soluzione incolora se pura, d'odore di cloro; si decompone facilmente con sviluppo di ossigeno:

(*) Per quanto concerne le denominazioni delle anidridi, degli acidi e dei sali corrispondenti valga in generale quanto segue: all'anidride che contiene nella minor valenza l'elemento da cui prende il nome e che racchiude un minor numero di atomi di ossigeno nella molecola, si dà la desinenza *osa*, ad es. l'*anidride clorosa* $Cl_2\ O_3$ in cui il cloro è trivalente, e la desinenza *ica* all'anidride più ossigenata e contenente l'elemento ad una maggior valenza, come l'*anidride clorica* $Cl_2\ O_5$ in cui il cloro è pentavalente. Se non si conosce che una sola anidride questa prende la desinenza *ica*. Se poi esiste un'anidride ancor meno ossigenata di quella terminante in *osa*, il suo nome si ottiene facendo precedere al nome di questa la preposizione *ipo*, es.; l'anidride ipoclorosa $Cl_2\ O$ in cui il cloro è monovalente; parimenti si premette la particella *ipo* al nome dell'anidride che contiene più ossigeno di quella terminante in *osa* o meno di quella terminante in *ica*, es.: l'anidride ipoclorica $Cl_2\ O_4$. Infine si prepone la particella *per* al nome dell'anidride più ossigenata e contenente l'elemento alla massima valenza, così ad es. l'anidride perclorica $Cl_2\ O_7$, nella quale il cloro è eptavalente.

$$HClO = HCl + O$$

e agisce quindi da ossidante. L'acido ipocloroso si decompone se trattato con acido cloridrico concentrato, mettendo in libertà del cloro:

$$HClO + HCl = Cl_2 + H_2O$$

I suoi sali, detti *ipocloriti*, si comportano in modo analogo. È un acido poco energico, che viene spostato anche dall'acido carbonico. I suoi composti salini più importanti sono: l'ipoclorito potassico KClO, che forma l'acqua di Javelle e l'ipoclorito sodico NaClO, costituente principale dell'acqua di Labarraque. L'acqua di Javelle, assai usata nella sbianca dei tessuti, si ottiene dirigendo del cloro in un eccesso di soluzione diluita e fredda di idrato potassico:

$$\underset{}{Cl_2} + \underset{\text{idrato di potassio}}{2KOH} = \underset{\text{cloruro di potassio}}{KCl} + KClO + H_2O$$

ed è quindi una miscela di cloruro e di ipoclorito potassico contenente traccie di cloro libero. L'acqua di Labarraque, meno costosa, si ottiene analogamente adoperando la soda caustica. Gli ipocloriti si possono quindi preparare per azione del cloro sopra una soluzione diluita di un idrato metallico, mantenuta in eccesso e a bassa temperatura.

L'ACIDO CLOROSO $HClO_2$ non è noto allo stato libero, ma solo sotto forma di sali, come il clorito potassico $KClO_2$, di nessuna importanza industriale.

ANIDRIDE IPOCLORICA Cl_2O_4. — Viene comunemente chiamata *ipocloride* o *tetrossido di cloro* e si ottiene scaldando non oltre i 60° C. del clorato potassico con acido solforico:

$$\underset{\text{clorato potassico}}{3KClO_3} + \underset{\text{acido solforico}}{2H_2SO_4} = Cl_2O_4 + \underset{\text{perclorato potassico}}{KClO_4} + H_2O + \underset{\text{bisolfato potassico}}{2KHSO_4}$$

Costituisce un gas giallo verdastro, che esplode facilmente con violenza; è quindi pericoloso trattare grandi quantità di clorato potassico con acido solforico. La soluzione acquosa dell'ipocloride dovrebbe contenere l'*acido ipoclorico* $H_2Cl_2O_5$, ma in essa esistono invece acido cloroso e acido clorico; per conseguenza l'ipocloride si può considerare come *anidride mista cloroso-clorica* e la sua formola di struttura è allora:

$$(O)_2 \equiv Cl^{V} - O - Cl^{III} = O.$$

Però la densità dei suoi vapori corrisponde alla formola semplice $Cl\,O_2$, in cui il cloro è tetravalente: $O = Cl^{IV} = O$. Il composto $Cl\,O_2$ prende il nome di *biossido o perossido di cloro.*

Acido clorico $H\,Cl\,O_3$. — Si prepara decomponendo a freddo una soluzione acquosa di clorato di bario con acido solforico diluito e separando per filtrazione il solfato di bario insolubile formato:

$$\underset{\text{clorato baritico}}{Ba\,(Cl\,O_3)_2} + \underset{\text{acido solforico}}{H_2\,SO_4} = 2\,H\,Cl\,O_3 + \underset{\text{solfato di bario}}{Ba\,SO_4}$$

È un energico ossidante; posto a contatto con carta, zolfo alcool, ecc. ne provoca l'accensione. L'acido cloridrico e i suoi sali, cioè i *clorati,* si decompongono per azione di acido cloridrico, svolgendo cloro:

$$H\,Cl\,O_3 + 5\,H\,Cl = 3\,H_2\,O + 3\,Cl_2$$

Mentre a freddo il cloro forma con gli idrati solubili, come abbiamo più sopra detto, una miscela di cloruri e ipocloriti, a caldo o se è fatto gorgogliare in eccesso, dà origine a cloruri e clorati:

$$\underset{\text{idrato potassico}}{6\,K\,O\,H} + 3\,Cl_2 = \underset{\text{cloruro potassico}}{5\,K\,Cl} + 3\,H_2\,O + \underset{\text{clorato potass.}}{K\,Cl\,O_3}$$

I clorati sono assai più stabili degli ipocloriti (*).

Acido perclorico $H\,Cl\,O_4$. — Abbiamo detto a pag. 74 che per riscaldamento del clorato potassico a temperatura non troppo elevata, si forma cloruro di potassio, ossigeno e un prodotto intermedio, il perclorato potassico $K\,Cl\,O_4$. Da questo sale per distillazione con acido solforico, si ottiene l'acido perclorico,

---

(*) Si potrebbe domandare perchè per azione del cloro su un idrato alcalino non si forma subito il clorato, assai più stabile dell'ipoclorito. A questa domanda si risponde con la *legge delle reazioni graduali* dell'Ostwald, secondo la quale: *in tutti i processi non si raggiunge subito lo stato più stabile, ma quello meno stabile di tutti,* che avviene col minor cambiamento di energia libera. A partire da questo, si producono gradualmente tutti gli stati più stabili, sino a che si è raggiunto lo stato finale, che non può più oltre trasformarsi. Si forma quindi nel processo suaccennato dapprima il composto più instabile, cioè più ricco di energia libera: l'ipoclorito e più tardi il clorato, il quale può ancora trasformarsi in perclorato e questo in cloruro e ossigeno: ultima fase della reazione, perchè più stabile, cioè meno ricca di energia libera.

come liquido incoloro, fortemente ossidante, poco stabile; si decompone facilmente in acido cloridrico e ossigeno. Analogamente i suoi sali per riscaldamento si trasformano nei cloruri corrispondenti e in ossigeno; si adoperano nella fabbricazione dei fiammiferi e degli esplosivi.

L'ANIDRIDE PERCLORICA Cl_2O_7 è un liquido incoloro, assai volatile e poco stabile.

III.

Bromo.

Simbolo: Br. Peso atomico: 79,92.

Il bromo non si trova allo stato libero in natura, ma soltanto allo stato di combinazione; come bromuro di sodio e di magnesio è contenuto nelle acque del mare, e venne infatti scoperto nel 1826 dal Balard analizzando le acque madri delle saline. Accompagna pure i minerali potassico-magnesiaci dei giacimenti di Stassfurt (Germania).

Si prepara riscaldando bromuro di sodio con biossido di manganese e acido solforico:

$$\underset{\text{bromuro sodico}}{2NaBr} + MnO_2 + 3H_2SO_4 = \underset{\text{solfato di manganese}}{MnSO_4} + 2H_2O + \underset{\text{bisolfato sodico}}{2NaHSO_4} + Br_2$$

Si può supporre che, in una prima fase, per azione dell'acido solforico sul bromuro di sodio si liberi acido bromidrico H Br, sul quale agisce il biossido di manganese, svolgendo il bromo, secondo una reazione analoga a quella utilizzata per la preparazione del cloro (vedi a pag. 84). Il bromo si svolge allo stato di vapore rosso bruno, che liquefa per raffreddamento.

Nell'industria oggi il bromo è ottenuto per la quasi totalità facendo gorgogliare una corrente di cloro in una soluzione acquosa di bromuro di sodio; a causa dell'affinità maggiore del cloro verso i metalli, questo elemento libera il bromo:

$$NaBr + Cl = Na\,Cl + Br$$

Nelle condizioni ordinarie di temperatura e di pressione, il bromo si presenta come un liquido rossobruno, pesante, che emana facilmente vapori rosso giallastri e dotati di odore sgradevole, soffocante, assai velenosi. Il suo peso specifico è 3,190;

bolle a 63° e si solidifica a —7°,5 assumendo un aspetto metallico. Si mescola alquanto con l'acqua formando l'*acqua di bromo,* di cui 100 p. contengono a 15° circa 3,23 p. di bromo; la soluzione è più stabile dell'acqua di cloro e agisce da blando ossidante.

È simile, per le proprietà chimiche, al cloro; possiede però meno affinità per l'idrogeno e per i metalli. Il ione Br' dei bromuri, con il ione argento Ag· fornisce bromuro d'argento Ag Br, leggermente giallognolo, meno solubile in ammoniaca del cloruro d'argento.

Combinazioni del bromo. — Il bromo si unisce direttamente a caldo con l'idrogeno formando ACIDO BROMIDRICO H Br, scoperto dal Balard nel 1800. Non si può ottenere per azione dell'acido solforico concentrato sopra un bromuro, perchè in tali condizioni l'acido bromidrico si decompone liberando bromo. Si prepara invece facendo gocciolare del bromo sopra fosforo rosso sospeso in acqua: si forma dapprima del tribromuro di fosforo $P\,Br_3$, il quale a contatto dell'acqua si decompone:

$$P\,Br_3 + 3\,H_2\,O = \underset{\text{acido fosforoso}}{H_3\,PO_3} + 3\,H\,Br$$

con formazione di acido fosforoso solubile nell'acqua e di acido bromidrico volatile. È un gas incoloro d'odore acre, fumante all'aria, del peso specifico di 2,80; liquefa a —65° e solidifica a —88°. Si mescola facilmente con l'acqua e a 15° C. la soluzione contiene il 50 °/₀ di acido bromidrico. Il cloro lo decompone formando acido cloridrico. Intacca i metalli disciolti pure dall'acido cloridrico, di cui è meno stabile, decomponendosi a 800° C.

Il bromo non si unisce direttamente all'ossigeno e le sue combinazioni ossigenate, poco importanti, sono analoghe a quelle del cloro.

IV.

Iodo.

Simbolo: I. Peso atomico: 126,92.

Scoperto nel 1812 da Courtois nelle ceneri delle alghe marine, il iodo si trova in natura sempre allo stato di combinazione; unito al sodio, al magnesio, ecc., nel nitrato di sodio del Cile,

nel mare e in molte acque minerali, come nelle acque di Salsomaggiore. Si riscontra pure in parecchi organi degli animali, particolarmente nella glandola tiroide dei mammiferi e in maggiore quantità nelle alghe marine, che fissano nelle loro cellule il iodo estraendolo dalle acque del mare.

Si ricava dal nitrato di sodio del Cile o dalle ceneri di alghe trattandole con acqua e separando dalla soluzione per cristallizzazione frazionata o ricorrendo a speciali trattamenti chimici, gli altri sali presenti; le acque madri contenenti i bromuri si concentrano e si distillano con biossido di manganese ed acido solforico (avviene qui una reazione analoga a quella adoperata per la preparazione del bromo) o si pone in libertà il iodo, trattandole con cloro (processo Müller e Bockel):

$$\underset{\text{ioduro sodico}}{Na\,I} + Cl = \underset{\text{cloruro sodico}}{Na\,Cl} + I$$

Il iodo grezzo si purifica per sublimazione e si presenta allora in lamelle grigio nere, con riflessi metallici, dall'odore simile a quello del cloro. Colora la pelle in giallo e la corrode. A 116° fonde in un liquido bruno scuro, che bolle a 183°, convertendosi in vapori violetti, i quali si condensano per raffreddamento in cristalli, senza passare per lo stato liquido. È pochissimo solubile nell'acqua, assai più nell'alcool *(tintura di iodo)*, nella soluzione di ioduro potassico; si scioglie nell'etere solforico con color bruno, nel cloroformio o nel solfuro di carbonio con colorazione violetta. È meno energico del cloro e del bromo, combinandosi con l'idrogeno e con i metalli solo a caldo; nei suoi sali viene spostato dagli altri alogeni. Colora in azzurro la salda d'amido e il ione I' con il ione argento Ag· dà ioduro di argento Ag I giallo, insolubile in acqua ed in ammoniaca. Viene impiegato nella preparazione del ioduro d'argento adoperato in fotografia, nelle fabbriche di colori artificiali, in medicina, ecc.

Combinazioni del iodo. — Sorvoliamo sui composti ossigenati analoghi a quelli del cloro. Il composto con l'idrogeno, cioè l'ACIDO IODIDRICO H I, scoperto da Clément e Désormes (1813) si ottiene per combinazione diretta dei costituenti scaldati ad alta temperatura in presenza di spugna di platino, che fa da ca-

talizzatore; o meglio trattando fosforo rosso con iodo e decomdonendo con acqua il triioduro di fosforo PI_3 formato per azione del iodo sul fosforo.

È un gas incoloro, che fuma all'aria umida, liquefa a — 34° e a —51° passa allo stato solido. Si scioglie nell'acqua e la soluzione si decompone alla luce e all'aria, liberando il iodo. L'ossigeno, l'acido nitrico fumante e in generale gli ossidanti lo decompongono, mettendo in libertà il iodo e formando acqua; quindi l'acido iodidrico funziona da riducente, perchè sottrae ossigeno alle sostanze ossigenate.

CAPITOLO VI.

Gruppo dell'ossigeno.

Comprende l'*ossigeno* che abbiamo già studiato (vedi a pagina 73), lo *zolfo,* il *selenio* e il *tellurio*, i quali presentano fra loro una notevole analogia, in ispecie gli ultimi tre. Con il crescere del peso atomico, aumenta il loro peso specifico e il punto di fusione e si passa dall'ossigeno gasoso, agli altri elementi, che nelle condizioni ordinarie, sono solidi. Aumentano anche dallo zolfo al tellurio alcune proprietà metalliche, quali l'aspetto, la conducibilità elettrica e termica, ecc.; ma il comportamento chimico è sempre da metalloide. Funzionano normalmente da bivalenti.

I.

Zolfo.

Simbolo: S. Peso atomico: 32,06.

Conosciuto e adoperato come medicamento fin dalla più remota antichità, lo zolfo abbonda in natura sia allo stato libero che allo stato di combinazione con i metalli, come nella pirite (solfuro di ferro), nel gesso (solfato di calcio), ecc.

La quasi totalità dello zolfo posto in commercio si estrae dalle rocce che lo contengono allo stato libero e che, comuni nei terreni d'origine vulcanica, si trovano specialmente in Italia (Romagna, Sicilia) e negli Stati Uniti d'America (Luisiana). I depositi di zolfo prendono il nome di *zolfatare* quando sono terrosi e a fior di terra e di *zolfare* quando lo zolfo è racchiuso

sotto terra in roccie calcaree e gessose. Il comune trattamento del minerale consiste in una semplice fusione operata nei *calcaroni*, e si raggiunge disponendo il minerale sopra un piano

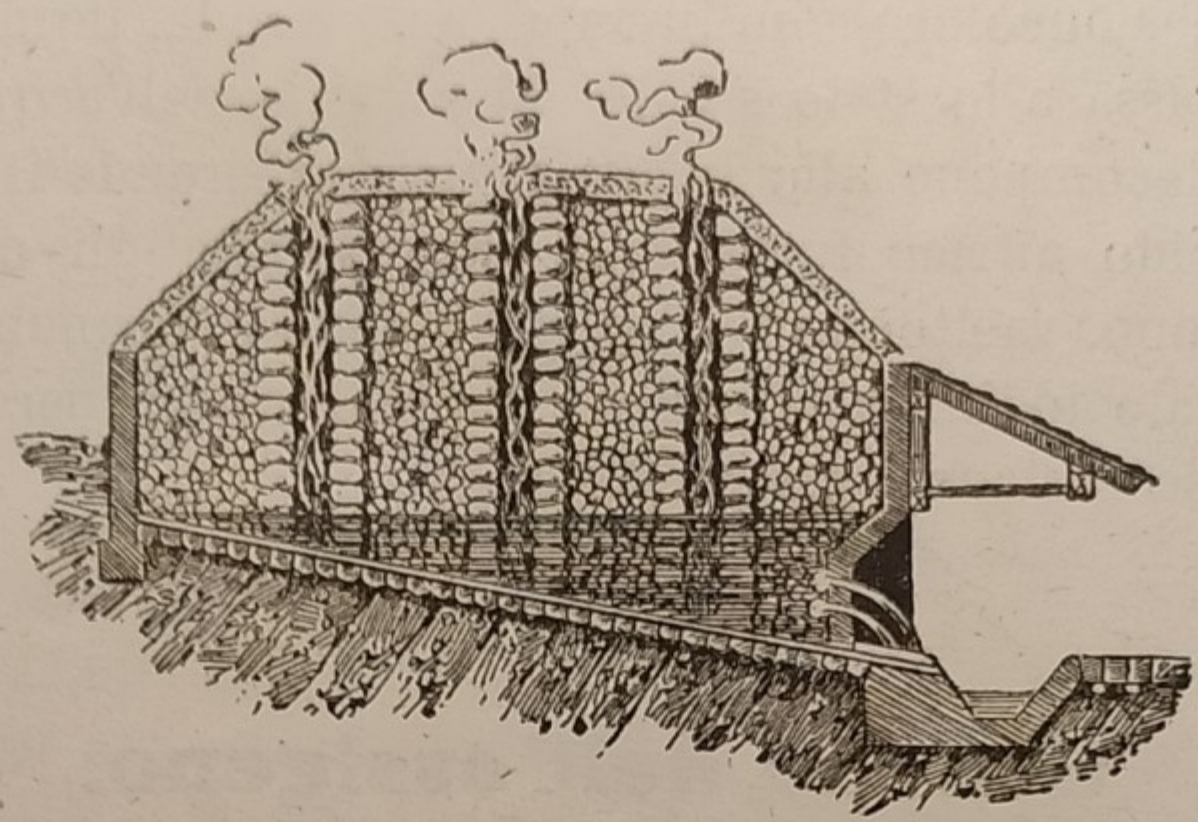


Fig. 9 — Disposizione di un calcarone per l'estrazione dello zolfo.

inclinato in muratura, fra muri circolari e ricoprendolo con polvere di minerale solfifero *(sterro)*. Accendendo dall'alto il minerale, una parte dello zolfo brucia e a spese del calore che si

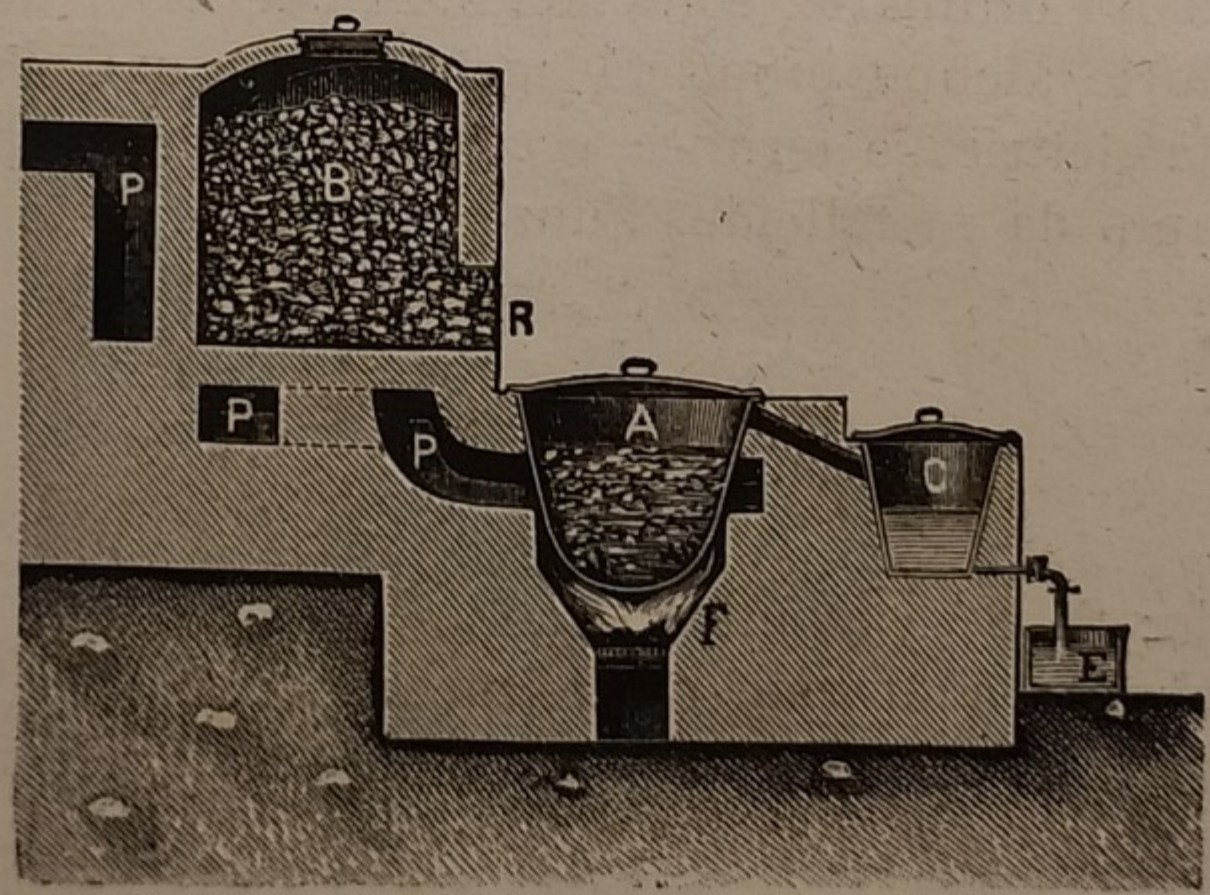


Fig. 10 — Forno a galera per il trattamento dei minerali di zolfo.

svolge la parte rimanente dello zolfo fonde e cola lungo il piano inclinato, uscendo per mezzo di tubi all'esterno, ove viene raccolto e fatto solidificare in casse di legno umide. Il rendimento è piccolo, perchè assai grande è sempre la quantità di zolfo che

brucia e si trasforma in anidride solforosa, la quale si spande nell'intorno con grave danno per la vita animale e vegetale. Oggi la fusione dello zolfo si raggiunge in forni chiusi, costruiti

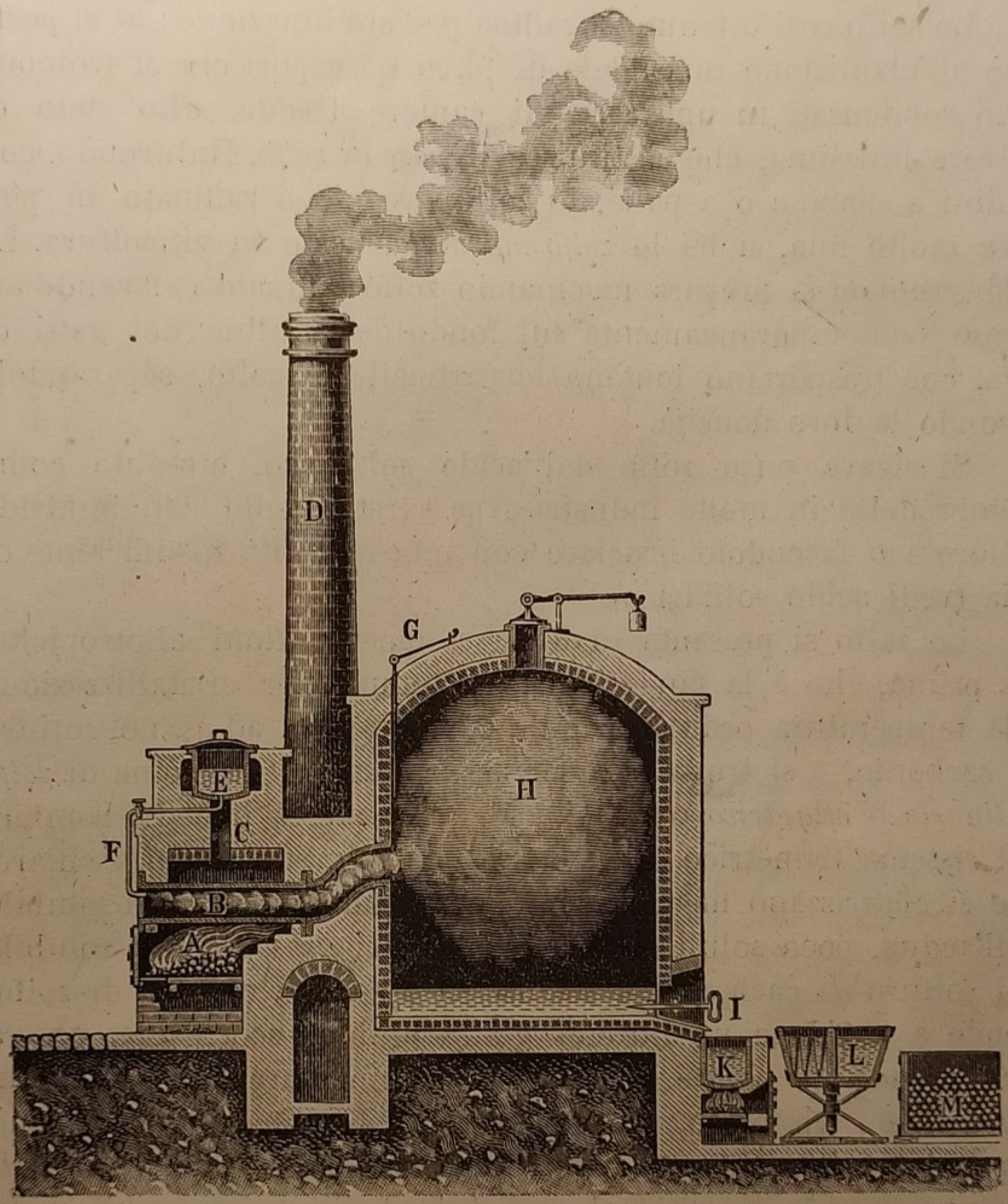


Fig. 11. — Forno per la raffinatura dello zolfo.

Lo zolfo greggio fonde nella caldaia *E* e cola pel tubo *F* nella storta *B*, ove vaporizza. I suoi vapori si condensano sulle pareti della camera *H* e quando questa ha raggiunto una temperatura elevata, lo zolfo fuso si raccoglie sul pavimento; lo si fa allora uscire pel foro *I*, raccogliendolo in recipienti appositi.

in modo da utilizzare meglio il calore e regolare la quantità dell'aria necessaria per la parziale combustione del minerale. Per piccole produzioni si adoperano anche i *forni a galera*, rappresentati dalla fig. 10; il minerale greggio posto nella camera

B viene riscaldato dai gas caldi provenienti dal focolaio *F* e cola nella caldaia *A*, dove lo zolfo evapora e si condensa nel serbatoio *C*, dal quale esce all'esterno per un apposito rubinetto.

Lo zolfo così ottenuto si raffina per sublimazione; lo si porta cioè all'ebollizione in caldaie di ferro e i vapori che si svolgono sono condensati in una serie di camere fredde, allo stato di polvere finissima, che costituisce il *fiore di zolfo*. Riducendo, con molini a macine o a palle, lo zolfo greggio o raffinato in polvere molto fina, si ha lo *zolfo macinato*, usato in viticoltura. Lo *zolfo ventilato* si prepara macinando zolfo raffinato e facendo arrivare contemporaneamente sul fondo del mulino dei getti di aria, che trasportano lontano le particelle di zolfo, separandole secondo la loro densità.

Si ricava pure zolfo dall'acido solfidrico, ottenuto come sottoprodotto in molte industrie, per trattamento con anidride solforosa o facendolo bruciare con una quantità insufficiente di aria (vedi acido solfidrico).

Lo zolfo si presenta in diverse modificazioni allotropiche. La prima, che è la più stabile, è ottenuta per cristallizzazione alla temperatura ordinaria dalle sue soluzioni ad es. nel solfuro di carbonio, e si trova pure in natura; prende il nome di *zolfo ordinario* o *ottaedrico* o *rombico*. Si presenta in ottaedri rombici del sistema trimetrico, duri e friabili, colorati in giallo chiaro, che si elettrizzano negativamente per strofinamento. È insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcool e nei grassi, molto solubile nel solfuro di carbonio (a freddo 39 °/₀) e nel cloruro di zolfo. Fonde a 114°,5 in un liquido giallo ambra, scorrevole, che a 160° prende un colore arancio, con l'aumentare della temperatura divien vischioso, adesivo e rosso bruno e a 250° si può capovolgere il recipiente senza che esso esca; dopo i 340° ridiventa liquido e scorrevole e a 441° bolle trasformandosi in vapori giallo rossastri.

Una seconda modificazione allotropica, detta *zolfo prismatico* o *monoclino*, si ottiene per cristallizzazione a caldo dall'alcool o dal benzene, oppure fondendo lo zolfo rombico in un crogiuolo di terra, lasciando raffreddare la massa fusa sino alla formazione di una crosta cristallina che si fora; capovolgendo il recipiente, si allontana lo zolfo ancor liquido e le pareti interne del crogiuolo appaiono tappezzate da cristallini prismatici, dal

color giallo ambra. Alla temperatura ordinaria questa forma allotropica, che è stabile solo a temperature oltrepassanti i 95°, si trasforma poco a poco nella rombica, con sviluppo di calore.

Un'altra modificazione è quella detta *zolfo amorfo plastico,* che si ottiene versando nell'acqua fredda dello zolfo fuso a 300°; costituisce una massa molle, plastica, dal color giallo bruno, che col tempo indurisce e si trasforma nello zolfo rombico. Non si scioglie completamente nel solfuro di carbonio, ma lascia un residuo distinto con il nome di *zolfo amorfo insolubile.* Un'altra varietà di zolfo amorfo si ottiene, come polvere bianca giallognola solubile nel solfuro di carbonio, per aggiunta di acidi nelle soluzioni di iposolfiti o di polisolfuri metallici; essa prende il nome di *zolfo precipitato* o *magistero di zolfo.*

Si conoscono pure altre forme allotropiche dello zolfo, come lo *zolfo nero,* lo *tiozono* S_3 scoperto da Erdmann e corrispondente all'ozono; ma esse non sono ancora bene studiate.

Lo zolfo scaldato nell'aria, si accende a 250° e brucia con fiamma bleuastra, dando anidride solforosa SO_2; in presenza di molto ossigeno e di catalizzatori (ossido di ferro, spugna di platino, ecc.) genera anidride solforica SO_3. Si combina direttamente con l'idrogeno e con la maggior parte degli elementi, formando i solfuri corrispondenti.

Viene impiegato per la preparazione dell'anidride solforosa, dell'acido solforico, del solfuro di carbonio, della polvere pirica del caucciù vulcanizzato. Serve in medicina per la cura delle malattie della pelle, in viticoltura per combattere l'*oidium* o *crittogama.*

Composti idrogenati. — Tra le combinazioni dello zolfo con l'idrogeno studiamo l'acido solfidrico e accenniamo agli acidi polisolfidrici assai meno importanti.

Acido solfidrico H_2S. — Vien chiamato anche *idrogeno solforato* e si ottiene per sintesi diretta degli elementi riscaldando zolfo e idrogeno a 215°. Si trova libero in natura nei gas vulcanici e in alcune acque sulfuree (acque di Albano, di Pirenta, ecc.); si forma nella putrefazione delle sostanze organiche che contengono zolfo, come gli albuminoidi, o si trovano in presenza di solfati.

Si prepara decomponendo un solfuro metallico con un

acido; si suole impiegare monosolfuro di ferro Fe S e acido cloridrico o solforico diluiti (*), che agiscono alla temperatura ordinaria:

$$\underset{\text{solfuro di ferro}}{Fe\,S} + H_2\,SO_4 = \underset{\text{solfato di ferro}}{Fe\,SO_4} + H_2\,S$$

Acido solfidrico di maggior purezza si ottiene riscaldando il trisolfuro d'antimonio con acido cloridrico:

$$\underset{\text{trisolfuro d'antimonio}}{Sb_2\,S_3} + 6\,H\,Cl = \underset{\text{tricloruro d'antimonio}}{2\,Sb\,Cl_3} + 3\,H_2\,S$$

È un gas incoloro, dall'odore di uova putride, irrespirabile e di deleteria azione sull'organismo. Liquefa alla temperatura ordinaria sotto la pressione di 17 atmosfere trasformandosi in un liquido incoloro dal peso specifico di 0,9, che si solidifica a —86° C. Si scioglie nell'acqua (1 vol. di acqua scioglie 3-4 vol. del gas); la soluzione, che si comporta chimicamente come il gas e prende il nome di *acqua solfidrica* o *epatica,* possiede una debolissima reazione acida.

L'idrogeno solforato non è molto stabile: riscaldato al rosso si decompone in idrogeno e zolfo. Però a tale temperatura si rigenera per sintesi diretta l'acido solfidrico, di modo che si ha qui la reazione *riversibile:* $H_2\,S \rightleftarrows S + H_2$ (**). Brucia nell'aria o nell'ossigeno con fiamma azzurrognola e con sviluppo di anidride solforosa:

$$H_2\,S + 3\,O = H_2\,O + \underset{\text{anidride solforosa}}{S\,O_2}$$

Ma se si raffredda la fiamma o se l'aria è scarsa, brucia solo l'idrogeno e lo zolfo si depone:

$$H_2\,S + O = H_2\,O + S$$

(*) Se l'acido solforico è concentrato, la decomposizione si compie soltanto in un primo istante, poi si forma, sulla superficie dei frammenti di solfuro di ferro, uno strato di solfato ferroso, il quale, essendo insolubile nell'acido solforico concentrato, impedisce il continuarsi della reazione.

(**) Già nel 1777 il Wenzel e nel 1799 il Berthollet osservarono che certe reazioni non avvengono completamente, ma dopo qualche tempo si arrestano e una data quantità delle sostanze reagenti rimane inalterata, di modo che i prodotti della reazione e le sostanze iniziali sussistono contemporaneamente. Così, se met-

Con la stessa reazione si spiega la deposizione di zolfo dalle soluzioni di acido solfidrico lasciate all'aria. Anche gli alogeni e l'anidride solforosa decompongono l'idrogeno solforato mettendo in libertà lo zolfo:

$$2\,H_2S + SO_2 = 2\,H_2O + 3\,S$$

Per la facilità con cui cede il suo idrogeno, l'acido solfidrico agisce da riduttore: ad es. trasforma il cloruro ferrico in cloruro ferroso:

$$\underset{\text{cloruro ferrico}}{2\,FeCl_3} + H_2S = \underset{\text{cloruro ferroso}}{2\,FeCl_2} + 2\,HCl + S$$

---

tiamo a contatto dell'idrogeno e dei vapori di zolfo ad alta temperatura si forma acido solfidrico secondo l'equazione: $H_2 + S = H_2S$; ma in pari tempo, sotto l'azione del calore l'idrogeno solforato si decompone nei suoi costituenti: $H_2S = H_2 + S$ e non è possibile ottenere la combinazione di tutto l'idrogeno e lo zolfo posti a reagire. Si stabilisce infatti uno stato di equilibrio fra la reazione di formazione dell'acido solfidrico e quella di decomposizione dell'acido solfidrico stesso. Lo studio di questo equilibrio chimico venne iniziato da Malaguti, dal Berthollet e sviluppato nel 1867 da Guldberg e Waale.

La velocità di una reazione, cioè il rapporto fra le quantità delle sostanze trasformate e il tempo necessario alla trasformazione, dipende non soltanto dalla temperatura, ma anche dalla concentrazione delle sostanze che partecipano alla reazione chimica; intendendo per concentrazione o *massa attiva* il numero di grammo-molecole di sostanza contenuto nell'unità di volume. Tale concetto è appunto espresso dalla *legge delle masse* di Guldberg e Waale: *l'azione chimica di una sostanza è proporzionale alla sua concentrazione.*

Nel caso considerato dell'acido solfidrico, quando l'idrogeno e lo zolfo sono messi a reagire, la loro concentrazione ha il massimo valore e anche la velocità di combinazione è grande; ma con il crescere della temperatura, man mano che l'idrogeno si combina con lo zolfo, diminuisce la loro concentrazione e va pure decrescendo la velocità di combinazione, mentre si elevano la concentrazione e la velocità di decomposizione dell'acido solfidrico. Si avrà un istante in cui le due velocità saranno eguali, cioè lo stesso numero di molecole di idrogeno solforato si formerá e si decomporrà e la reazione sarà arrestata dallo stato di equilibrio chimico fra le due reazioni opposte.

Queste reazioni, che avvengono in tutti i sistemi omogenei (quelli in cui le sostanze reagenti sono nello stesso stato di aggregazione), sono dette *riversibili* e al posto del segno dell'eguaglianza, si pongono nell'equazione due freccie dirette in senso opposto, scrivendo: $H_2 + S \rightleftarrows H_2S$. A questo tipo di reazioni appartengono quelle che abbiamo indicato a pag. 44, parlando della dissociazione termica.

Se si elimina in una reazione riversibile, man mano che si forma, uno dei prodotti della reazione, oppure se una almeno delle sostanze che prendono origine è allo stato solido l'equilibrio chimico viene turbato e la reazione si effettua completamente nel senso indicato.

L'equilibrio chimico è pure alterato dalle variazioni di temperatura. La *legge dell'equilibrio mobile* del Van't Hoff dice infatti che *un innalzamento di tempe-*

È un acido debole, che arrossa leggermente la tintura di tornasole bleu e forma con le basi due serie di sali, i *solfuri neutri* e i *solfidrati* o *idrosolfuri*, comportandosi quindi come un acido bibasico (*); per es. con l'idrato di sodio si ottiene il solfuro sodico $Na_2 S$ e il solfidrato sodico $Na H S$ o solfuro monosodico.

L'acido solfidrico viene adoperato nella chimica analitica, perchè precipita dalle soluzioni di parecchi sali il metallo allo stato di solfuro insolubile; così da una soluzione di solfato di rame si separa il solfuro di rame:

---

ratura favorisce la reazione che tende, assorbendo calore, ad abbassare la temperatura e viceversa. Abbiamo a suo tempo detto che l'acqua per forte riscaldamento si decompone in idrogeno e in ossigeno $H_2 O = H_2 + O$. Con l'elevarsi della temperatura la decomposizione endotermica aumenta perchè tende a diminuire la temperatura; con il decrescere della temperatura, l'equilibrio si sposta invece nel senso della reazione esotermica $H_2 + O = H_2 O$, cioè verso la formazione dell'acqua, perchè questa reazione tende, sviluppando calore, ad innalzare la temperatura.

(*) È noto che per azione di un acido sopra una base si forma un sale per sostituzione dell'idrogeno dell'acido con il metallo; così da idrato di sodio e acido solforico si forma il solfato sodico:

$$2\,Na\,O\,H + H_2\,SO_4 = 2\,H_2\,O + Na_2\,SO_4$$

in cui tutto l'idrogeno acido è sostituito dal metallo; il sale dicesi allora *neutro* o con più esattezza *normale* o *secondario*. Ma se supponiamo che si produca la reazione: $Na\,OH + H_2\,SO_4 = H_2\,O + Na\,H\,SO_4$ cioè che solo parte dell'idrogeno acido sia sostituito dal metallo, si ottiene un sale che si chiama *acido* o *primario* e si distingue preponendo al nome del sale il numerale greco *di* (od anche *bi*). L'acido solforico può quindi reagire con una o con due molecole di idrato sodico. In identiche condizioni l'acido cloridrico e l'acido nitrico reagiscono con una sola molecola di idrato sodico, mentre l'acido fosforico $H_3\,PO_4$ può reagire con 1, 2, 3 molecole della base, dando origine ai tre sali: $Na\,H_2\,PO_4$; $Na_2\,H\,PO_4$; $Na_3\,PO_4$ di cui i due primi sono primari e il terzo secondario. Si suole quindi denominare *monobasici* gli acidi che contengono un solo atomo di idrogeno sostituibile dai metalli e che si combinano con una sola molecola di idrato sodico, quali l'acido cloridrico, nitrico, ecc.; *bibasici, tribasici*, ecc. quelli che contengono 2, 3,... atomi di idrogeno sostituibili dai metalli e che si combinano con 2, 3,... molecole di idrato sodico.

Analogamente osservasi per gli idrati metallici. Così l'idrato di sodio, che perde la sua proprietà alcalina per combinazione con una sola molecola di un acido monobasico, dicesi *monoacida*; l'idrato di calcio $Ca\,O_2\,H_2$ è invece una base *biacida*, perchè richiede per neutralizzarsi due molecole di un acido monobasico. Se però un idrato metallico non è per intero neutralizzato da un acido, vale a dire se tutti gli ossidrili $O\,H$ non sono stati sostituiti dai resti acidi si ottiene, in opposizione ai sali acidi, i cosidetti *sali basici*. Ad es. dall'idrato di bismuto $Bi\,O_3\,H_3$ e dall'acido nitrico, a seconda della quantità di quest'ultimo, si ottengono i sali $Bi\,O_2\,H_2.\,NO_3$; $Bi\,O\,H.\,(N\,O_3)_2$; $Bi\,(N\,O_3)_3$. I primi due sono quindi *nitrati basici di bismuto*, mentre l'ultimo è un *nitrato neutro*.

$$\underset{\text{solfato di rame}}{Cu\,S\,O_4} + H_2\,S = \underset{\text{solfuro di rame}}{Cu\,S} + H_2\,S\,O_4$$

Riceve pure qualche applicazione nella grande industria chimica.

Acidi polisolfidrici. — Se si fa bollire dello zolfo con un idrato alcalino o alcalino-terroso o se si scioglie dello zolfo in una soluzione di un solfuro alcalino od alcalino terroso, si ottengono dei polisolfuri o persolfuri, corrispondenti alla formola $Na_2\,S_2$, $Na_2\,S_3$, $Na_2\,S_4$ e $Na_2\,S_5$, che prendono il nome di bi, tri, tetra e pentasolfuro di sodio e sono cioè i sali degli *acidi polisolfidrici* H_2S_2, H_2S_3, H_2S_4 e H_2S_5 chiamati anche rispettivamente *bi-*, *tri-*, *tetra-* e *pentasolfuro di idrogeno*. Sono tutti composti poco stabili, che si decompongono facilmente in acido solfidrico e zolfo amorfo.

Composti dello zolfo con gli alogeni. — Lo zolfo si combina con gli alogeni, in special modo con il cloro di cui si conoscono tre combinazioni: il cloruro di zolfo $S_2\,Cl_2$, il bicloruro di zolfo $S\,Cl_2$ e il tetracloruro di zolfo $S\,Cl_4$. Il cloruro di zolfo costituisce un liquido giallo rossastro, d'odore acuto, irritante e si ottiene facendo passare del cloro secco nello zolfo fuso; scioglie il 67 °/₀ di zolfo e viene adoperato per vulcanizzare il caucciù e per la preparazione di alcuni composti organici.

Composti ossigenati dello zolfo. — Il gruppo dei composti ossigenati dello zolfo è formato da quattro anidridi e da parecchi acidi. Fra i meno importanti ricordiamo: il sesquiossido di zolfo $S_2\,O_3$ sostanza cristallina bleu verdastra ottenuta sciogliendo dello zolfo nell'anidride solforica liquida; l'anidride persolforica $S_2\,O_7$ sostanza cristallina, instabile e assai ossidante; l'acido solfossilico H_2SO_2 noto soltanto in combinazione coi metalli e l'aldeide formica, come ad es. il composto $NaH\,SO_2.\,H_2CO + H_2O$ adoperato in tintoria come riduttore con il nome di *rongalite*; l'acido idrosolforoso $H_2S_2O_4$ conosciuto anch'esso solo allo stato di sali, principalmente di sodio e di zinco, adoperati in tintoria per le loro proprietà riducenti assai energiche; infine altri cinque acidi costituenti la serie tionica o politionica, i quali contengono da 2 a 6 atomi di zolfo nella molecola: l'acido di-

tionico $H_2S_2O_6$, tritionico $H_2S_3O_6$, tetrationico $H_2S_4O_6$, pentationico $H_2S_5O_6$ e l'acido esationico $H_2S_6O_6$ ancor poco studiati.

Anidride solforosa: SO_2 o *biossido di zolfo.* — Si trova libera nelle emanazioni vulcaniche e si prepara per ossidazione dello zolfo o di alcuni solfuri metallici, la quale si compie bruciandoli in presenza di aria; così dalla *pirite* o bisolfuro di ferro si ha:

$$\underset{\text{bisolfuro di ferro}}{2FeS_2} + 11\,O = \underset{\text{sesquiossido di ferro}}{Fe_2O_3} + 4\,SO_2$$

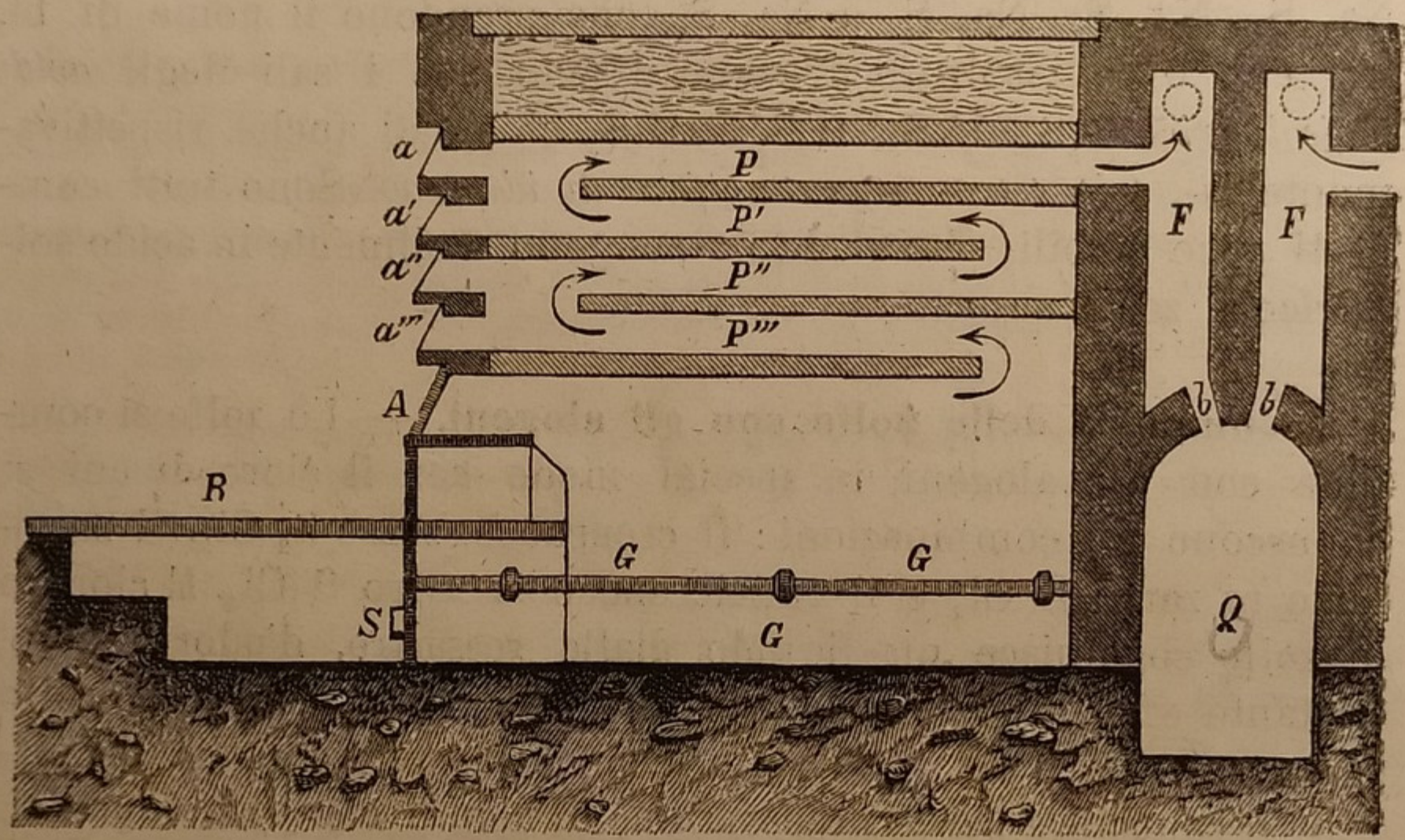


Fig. 12. — Forno Olivier-Perrot per la torrefazione delle piriti.

A, porta del focolare; R, griglia mobile per aprire lo sportello S dal quale si tolgono le ceneri che cadono dalla griglia a sbarre G; P, P', P'', P''', piani sui quali per mezzo delle aperture *a, a', a'', a'''*, si introduce la pirite in polvere; F, canali d'uscita dell'anidride solforosa; Q, camera nella quale si depositano, entrandovi per i passaggi *b*, le particelle solide trascinate dalla corrente gasosa.

Si ottiene altresì per decomposizione di un solfito o di un tiosolfato con un acido, poichè gli acidi solforoso e tiosolforico che si producono ad es. secondo le equazioni:

$$\text{I)}\ \underset{\text{solfito sodico}}{Na_2SO_3} + 2\,HCl = \underset{\text{cloruro sodico}}{2\,NaCl} + \underset{\text{acido solforoso}}{H_2SO_3}$$

$$\text{II)}\ \underset{\text{tiosolfato sodico}}{Na_2S_2O_3} + 2\,HCl = \underset{\text{acido tiosolforico}}{H_2S_2O_3} + 2\,NaCl$$

si decompongono appena si formano svolgendo anidride solforosa:

$$\text{I)}\quad H_2SO_3 = H_2O + SO_2$$
$$\text{II)}\quad H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S$$

Nel caso dei tiosolfati si osserva anche un deposito di zolfo amorfo.

Si prepara ancora anidride solforosa riscaldando acido solforico con un metallo che venga intaccato solo a caldo, come rame, piombo, mercurio, ecc.:

$$\underset{\text{rame}}{Cu} + 2\,H_2SO_4 = \underset{\text{solfato di rame}}{CuSO_4} + 2\,H_2O + SO_2$$

Si può ammettere che in una prima fase per azione dell'acido sul metallo si liberi idrogeno, il quale riduce a caldo l'acido solforico in solforoso, che poi si decompone tosto in acqua e anidride solforosa. I metalli sopracitati possono essere sostituiti da carbone, il quale possiede a temperatura elevata proprietà riducenti.

L'anidride solforosa è un gas incoloro, d'odore caratteristico, soffocante; fuma all'aria umida e liquefa a —10° sotto la pressione ordinaria, trasformandosi in un liquido, che evaporando assorbe molto calore e provoca quindi un abbassamento di temperatura: questa può scendere a —80° C. L'anidride solforosa si scioglie facilmente nell'acqua con sviluppo di calore; si suppone che la soluzione acquosa contenga l'acido solforoso formatosi secondo l'equazione: $SO_2 + H_2O = H_2SO_3$. Scaldata con ossigeno o aria in presenza di catalizzatori (spugna di platino, ossido di ferro) si ossida in anidride solforica SO_3 e se v'è presente dell'acqua prende origine acido solforico. E per questi motivi che la soluzione acquosa di biossido di zolfo lasciata all'aria contiene dopo un certo tempo dell'acido solforico. Ha proprietà riducenti molto energiche, essendo capace di sottrarre ossigeno a molte sostanze per ossidarsi ulteriormente; agisce da decolorante e viene perciò impiegata nella sbianca, poichè la maggior parte delle sostanze coloranti sono ridotte in composti incolori, solubili nell'acqua o meglio nelle soluzioni diluite di acido solforico. Così viene usata per l'imbianchimento del legno, dei tessuti, della paglia ecc. Agisce pure come disinfettante, ad es. nella solforazione delle botti.

Acido solforoso: H_2SO_3. — Non è conosciuto allo stato libero, ma si suppone esista nella soluzione di anidride solforosa

nell'acqua. Si conoscono invece i sali dell'acido solforoso, il quale è bibasico e dà quindi origine a *solfiti normali* come $Na_2 SO_3$ ed a *solfiti acidi o bisolfiti* come $Na H SO_3$. L'acido solforoso è un acido debole.

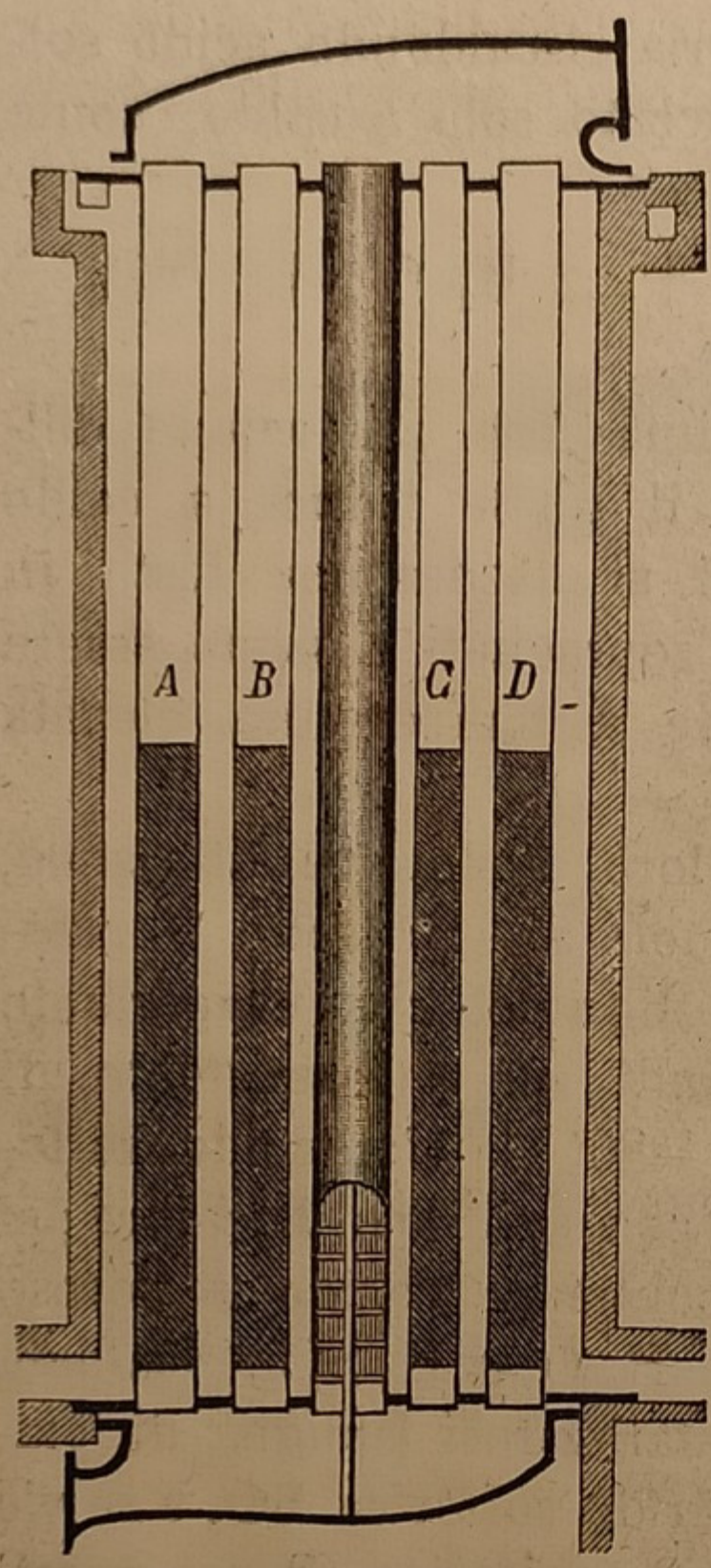


Fig. 13. — Catalizzatore Winkler per la preparazione dell'anidride solforica.

I tubi A, B, C, D, nei quali penetra la miscela di anidride solforosa e ossigeno, dopo aver circolato attorno ad essi e avere ridotto la sua temperatura a 400°, contengono nella loro parte inferiore la massa di asbesto platinato che funziona da catalizzatore.

ANIDRIDE SOLFORICA: SO_3 o *triossido di zolfo.* — Anticamente si otteneva distillando l'acido disolforico, ma oggi si prepara su vasta scala col metodo preconizzato da Winkler nel 1875, riscaldando anidride solforosa e ossigeno in presenza di catalizzatori (spugna di platino, ossido di ferro, ecc.). La reazione che avviene è riversibile:

$$SO_2 + O \rightleftarrows SO_3 \ (+ \ 20.600 \text{ calorie})$$

ed è quindi limitata dalla reazione inversa. Tuttavia il rendimento è abbastanza elevato se si opera con una quantità di ossigeno pari al triplo della quantità richiesta dall'equazione e si mantiene la temperatura a 400° C.

L'anidride solforica si ottiene come fumo bianco, che si condensa in una massa di cristalli aghiformi, bianchi, setacei, i quali fondono a 14°,8 in un liquido oleoso (d = 1,96 a 20°) bollente a 46°. Assorbe facilmente il vapore acqueo e si trasforma lentamente in una massa cristallina, bianca, opaca, simile all'amianto, cui si dà il nome di ANIDRIDE DISOLFORICA S_2O_6; essa si considera come un polimero (*) dell'anidride solforica stessa.

La soluzione del triossido di zolfo nell'acqua ha luogo con

(*) Si chiamano *polimeri* quei composti che posseggono egual composizione centesimale, ma peso molecolare multiplo. La polimeria è un caso particolare dell'allotropia.

sviluppo di 2090 Kj, ed è accompagnata da un sibilo simile a quello prodotto dal ferro rovente immerso nell'acqua e causato dalla rapida evaporazione dell'acqua circostante. Si scioglie pure nell'acido solforico, trasformandolo in acido disolforico. Serve a preparare acido solforico, acido disolforico e nella fabbricazione di sostanze coloranti organiche. Trovasi in commercio allo stato liquido, conservata in recipienti di ferro.

Acido solforico H_2SO_4. — Lo si riscontra allo stato libero nel Rio Vinaigre (America del Sud) e nel muco di alcuni gasteropodi marini; allo stato di sale è abbondantissimo nei minerali, ad es. nel gesso (solfato di calcio). Si preparava anticamente bruciando zolfo in presenza di nitrato potassico e vapor acqueo (A. Sala, 1618) e oggi lo si fabbrica su vasta scala con due processi diversi: il processo *delle camere di piombo* e il processo *catalitico*, partendo da anidride solforosa, la quale viene ossidata e trasformata per idratazione nell'acido solforico. I due processi si possono ricondurre alla reazione schematica:

$$SO_2 + O + H_2O = H_2SO_4$$

Secondo il processo delle camere di piombo, che data dal 1746, si prepara anidride solforosa per combustione nell'aria dello zolfo o dei solfuri di ferro, di rame o di zinco naturali. La miscela di anidride solforosa e l'aria eccedente passa dapprima in una camera vuota, nella quale depone le sostanze polverose trasportate e poi entra nella parte inferiore di una torre detta *torre di Glover*, ripiena di pietre silicee, sulle quali cade dall'alto dell'acido solforico diluito e impuro ottenuto nel processo stesso. Si raggiunge così il raffreddamento della miscela gasosa e la concentrazione dell'acido solforico, il quale, come vedremo in seguito, si depura nello stesso tempo degli ossidi d'azoto che contiene. La miscela di anidride solforosa e di aria è poscia condotta in alcune grandi camere rivestite da lastre di piombo (*), in cui penetrano contemporaneamente acido nitrico e vapor d'acqua. Le reazioni che avvengono sono numerose e non ancora ben note. Si ammette che l'acido nitrico, a contatto

(*) Il piombo è poco attaccato dall'acido solforico, perchè questo dà origine ad uno strato superficiale di solfato di piombo, il quale essendo insolubile, preserva il metallo sottostante.

dell'anidride solforosa, si riduca in diversi ossidi di azoto, che agiscono come catalizzatori, poichè cedono parte del loro ossigeno all'anidride solforosa stessa passando allo stato di ossidi meno ossigenati, i quali poi rigenerano per addizione di ossigeno proveniente dall'aria i composti più ricchi in ossigeno. Così ad es. il biossido di azoto NO_2 liberato dall'acido nitrico agisce secondo l'equazione:

$$SO_2 + H_2O + NO_2 = H_2SO_4 + NO$$

e l'ossido di azoto NO a contatto dell'ossigeno atmosferico rigenera il biossido di azoto. In alcuni casi si forma come prodotto intermedio l'*acido nitrosilsolforico* SO_2 (OH) ONO, che si può considerare come acido solforico in cui un atomo di idrogeno è stato sostituito dal radicale monovalente -NO (proveniente dall'acido nitroso HNO_2) detto *nitrosile*. Questo acido complesso si depone in parte cristallizzato sulle pareti delle camere di piombo *(cristalli delle camere* o *sale di Weber)* e viene decomposto dall'acqua in acido solforico e anidride nitrosa:

$$2\ SO_2\ (OH)\ ONO + H_2O = 2\ H_2\ SO_4 + N_2\ O_3$$

Ad ogni modo l'acido solforico prodotto si raccoglie sul fondo delle camere e gli ossidi di azoto che rimangono in queste sono aspirati nella *torre di Gay-Lussac*, torre circolare piena di frammenti di coke o di grès su cui cade una pioggia di acido solforico concentrato. Esso scioglie gli ossidi di azoto formando la cosidetta *nitrosa*, la quale è trasportata nella torre di Glover, ove, sotto l'azione del calore ceduto dai gas provenienti dal forno a pirite, perde gli ossidi di azoto, i quali sono ricondotti nelle camere di piombo per esercitare nuovamente la loro azione ossidante. Teoricamente l'acido nitrico adoperato non dovrebbe andar perduto; ma nella pratica, per reazioni secondarie che si effettuano contemporaneamente, l'acido nitrico si riduce in protossido di azoto e in azoto libero e si ha una perdita da compensare.

L'acido solforico raccolto nelle camere di piombo segna 50° Baumé, il suo peso specifico è 1,5 e contiene il 40 % di acqua (*); lo si concentra in capsule di vetro o di platino sino a 66° B.

(*) Nella torre di Glover, a spese del calore ceduto dai gas caldi di anidride solforosa, si concentra contemporaneamente l'acido solforico sino alla densità di 60° Baumé; l'acqua evaporata passa nelle camere di piombo.

(peso specifico 1,83) e il prodotto che contiene l'8 °/₀ di acqua, costituisce l'*acido solforico concentrato del commercio.* Per accurata distillazione o per raffreddamento a —10° C. si allontanano le ultime particelle di acqua e si ottiene l'*acido solforico monoidrato.*

Il processo catalitico, che tende a sostituire vieppiù il vecchio sistema, permette di ottenere acido solforico concentrato a 66° B. in una sola operazione e con minor spesa. Si prepara con il metodo accennato l'anidride solforica e si scioglie semplicemente questa in acqua o meglio in acido solforico diluito.

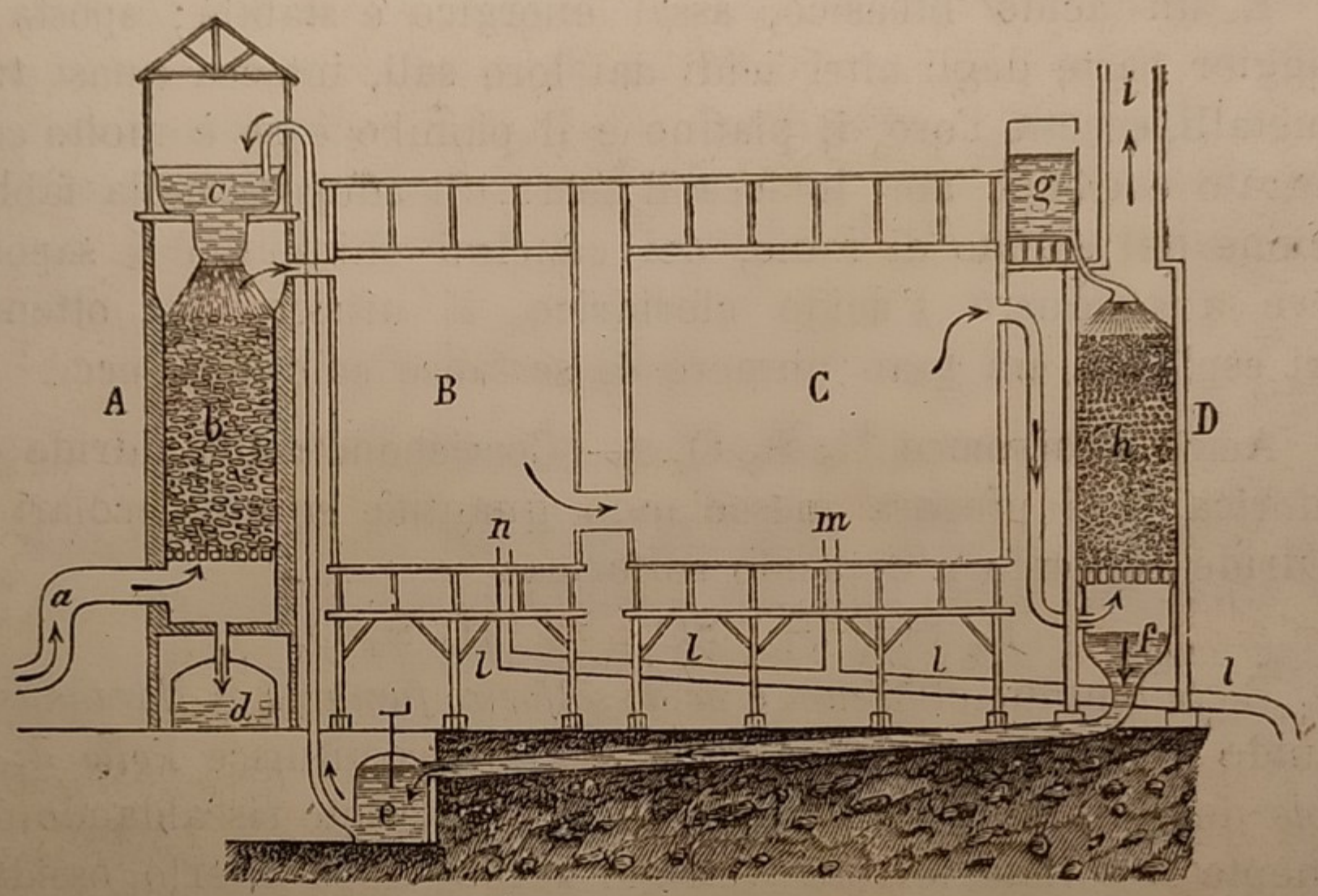


Fig. 14. — Figura schematica di una fabbrica di acido solforico.

A, torre di Glover nella quale per mezzo del canale *a* giunge dai forni a pirite la miscela di anidride solforosa e aria che sale attraversando la massa *b*, su cui gocciola H_2SO_4 ricco di prodotti nitrosi contenuto nel serbatoio *c;* B, C, camere di piombo; D, torre di Gay-Lussac, nella quale gocciola H_2SO_4 concentrato dal serbatoio *g*, mentre nel serbatoio inferiore *f* si raccoglie H_2SO_4 con prodotti nitrosi, che, per mezzo dell'apparecchio elevatore *e* viene spinto nel recipiente *c* sopra la Glover; *l*, canale che conduce il vapore acqueo da una caldaia nelle camere di piombo per le aperture *n* e *m; d*, serbatoio nel quale cola H_2SO_4 concentrato dalla Glover.

L'acido solforico anidro, chiamato *acido solforico monoidrato* perchè si considera derivante da una molecola di anidride solforica unita ad una sola molecola di acqua, ha il peso specifico di 1,850 a 15° C. e si presenta come un liquido oleoso, inodoro ed incoloro, che bolle a 338° dissociandosi in acqua e anidride solforica; la dissociazione è completa a 416° C. Assorbe facilmente il vapor acqueo, per cui lo si impiega come disidratante.

Mescolato con acqua si riscalda fortemente con contrazione di volume; nel fare la miscela si deve versare poco a poco l'acido nell'acqua, agitando costantemente e mai questa nell'acido, nel qual caso si corre il pericolo di rompere il recipiente e di proiettare violentemente al di fuori l'acido. L'affinità dell'acido solforico per l'acqua è così grande, che è capace di sottrarre idrogeno e ossigeno a molte sostanze organiche, lasciando inalterato il carbonio; così il legno, l'amido, lo zucchero si carbonizzano tosto con l'acido solforico concentrato.

È un acido bibasico, assai energico e stabile; sposta la maggior parte degli altri acidi dai loro sali, intacca quasi tutti i metalli, eccetto l'oro, il platino e il piombo e se è molto concentrato e freddo non intacca il ferro. Si adopera nella fabbricazione del solfato di rame, dei concimi chimici, dei saponi; serve a produrre l'acido cloridrico, il nitrico, per ottenere vari esplosivi, un gran numero di sostanze coloranti, ecc.

Acido disolforico $H_2 S_2 O_7$. — Corrisponde all'anidride disolforica e si prepara mescolando quantità equimolecolari di anidride solforica e di acido solforico:

$$H_2 SO_4 + SO_3 = H_2 S_2 O_7$$

È contenuto nell'*oleum* o *acido solforico fumante di Nordhausen*, liquido denso, che fuma all'aria libera e costituisce l'*olio di vetriolo* degli alchimisti. Veniva tempo fa ottenuto riscaldando fortemente il solfato ferroso (vetriolo verde) dopo averlo ossidato all'aria umida in solfato ferrico basico, ma oggi lo si prepara mescolando in proporzioni variabili anidride solforica con acido solforico. Viene adoperato nelle fabbriche di colori di anilina, di esplosivi, per concentrare l'acido solforico diluito, ecc.

Acido tiosolforico: $H_2 S_2 O_3$. — Si suppone provenga dall'acido solforoso a cui si è unito un atomo di zolfo e anticamente lo si chiamava *acido iposolforoso*. Non è conosciuto allo stato libero, ma soltanto allo stato di sali, detti *tiosolfati* o *iposolfiti*, ottenuti riscaldando i solfiti con zolfo oppure ossidando lentamente i solfuri nell'aria. Se si tratta un suo sale con un acido energico non si ottiene l'acido corrispondente, ma bensì anidride solforosa e zolfo amorfo:

$$\underset{\text{tiosolfato sodico}}{Na_2 S_2 O_3} + 2\,H\,Cl = \underset{\text{cloruro sodico}}{2\,Na\,Cl} + H_2 O + SO_2 + S$$

Si distinguono quindi i solfiti dai tiosolfati, perchè questi ultimi trattati con acidi lasciano deporre dello zolfo allo stato di polvere fina (latte di zolfo). I tiosolfati sono ossidati dal cloro, che li trasforma nei solfati corrispondenti:

$$Na_2 S_2 O_3 + Cl_2 + H_2 O = Na_2 SO_4 + 2 H Cl + S$$

Si adoperano in conseguenza come *anticloro,* cioè per eliminare il cloro nella sbianca dei tessuti.

Acido persolforico: $H_2 S_2 O_8$ o $H SO_4$. — Si conosce solo allo stato di soluzione, la quale si prepara elettrolizzando a bassa temperatura acido solforico. È un energico ossidante e così pure i suoi sali assai più stabili. Se si decompone il persolfato d'ammonio con acido solforico concentrato a freddo si ottiene l'Acido ossipersolforico di Caro $H_2 S_2 O_9$ che è solido nelle condizioni ordinarie.

II.

Selenio e Tellurio.

Selenio. Simbolo: Se. Peso atomico: 79,2. — Scoperto nel 1817 dal Berzelius, è una sostanza semplice poco frequente in natura; si trova specialmente in alcune piriti della Svezia e della Boemia. Si presenta in diverse forme allotropiche: il *selenio monoclino*, isomorfo con lo zolfo monoclino e solubile nel solfuro di carbonio; il *selenio amorfo* o *vetroso* ottenuto per rapido raffreddamento del selenio fuso; raffreddando lentamente si forma il *selenio metallico* dal color grigio nero, con lucentezza metallica, fondente a 217°, insolubile nel solfuro di carbonio. Esposta alla luce quest'ultima forma allotropica diventa buona conduttrice della elettricità. Il selenio brucia nell'aria con fiamma azzurra, dando anidride seleniosa $Se O_2$ dall'odore caratteristico di cavoli fradici, la quale si scioglie nell'acqua trasformandosi in acido selenioso H_2SeO_3; si conosce pure l'acido selenico H_2SeO_4, che corrisponde al solforico e l'idrogeno seleniato o *seleniuro di idrogeno* H_2Se gas incoloro, infiammabile, dall'odore ripugnante. I suoi sali, come quello di ferro Fe Se, sono detti *seleniuri.* Il selenio presenta delle grandi analogie con lo zolfo.

Tellurio. Simbolo: Te. Peso atomico 127,5. — Trovasi rarissimo in natura e si presenta in masse bianco azzurrognole

d'aspetto metallico; conduce bene il calore e l'elettricità. Fonde a 452° e bolle a 1400°. Brucia con fiamma verde azzurrognola dando origine a fumi bianchi di BIOSSIDO DI TELLURIO TeO_2. Si conoscono fra i suoi composti: l'ACIDO TELLUROSO $H_2 Te O_3$, il TRIOSSIDO DI TELLURIO $Te O_3$, l'ACIDO TELLURICO $H_2 Te O_4$, l'IDROGENO TELLURATO $Te H_2$ gas incoloro, d'odor sgradevole, assai velenoso.

CAPITOLO VII.

Gruppo dell'azoto.

Comprende quattro elementi: *azoto*, *fosforo*, *arsenico* e *antimonio*, nei quali con l'aumentare del peso atomico si innalzano il punto di fusione e quello di ebollizione e si fanno più evidenti alcune proprietà metalliche. Funzionano normalmente da trivalenti e da pentavalenti, ma in taluni loro composti la valenza è variabile.

Si connettono a questo gruppo il *vanadio* V, il *niobio* Nb e il *tantalio* Ta, elementi poco diffusi, che allo stato libero presentano spiccate analogie con il cromo e il ferro.

I.

Azoto.

Simbolo: N. Peso atomico: 14,01.

Scoperto dal Rutherford e dal Priestley nel 1772 e chiamato anticamente *aria flogistizzata*, l'azoto è un elemento molto diffuso in natura; allo stato libero lo troviamo nell'aria, combinato esiste nei sali ammoniacali, nei nitrati, in molte sostanze organiche vegetali e animali.

Si può ottenerlo dall'aria, allontanando le altre sostanze presenti: vapor acqueo, anidride carbonica, ossigeno, ecc. A tale scopo si fa passare una corrente d'aria su cloruro di calcio fuso per allontanare l'umidità, poi sopra idrato sodico che trattiene l'anidride carbonica, e per ultimo sopra rame arroventato, il quale fissa l'ossigeno; l'azoto così ottenuto, non è puro, ma, come dimostrarono nel 1894 Ramsay e Rayleigh, contiene argo ed altri elementi inattivi. Azoto puro si ottiene scaldando il nitrito d'ammonio:

$$\underset{\text{nitrito d'ammonio}}{N H_4 N O_2} = N_2 + 2 H_2 O$$

oppure facendo passare ammoniaca su ossido di rame arroventato:

$$\underset{\text{ammoniaca}}{2 N H_3} + \underset{\text{ossido di rame}}{3 Cu O} = 3 Cu + 3 H_2 O + N_2$$

Industrialmente l'azoto viene ottenuto per evaporazione dall'aria liquida, come sarà detto più oltre.

L'azoto è un gas incoloro, inodoro, della densità di 0,95 (aria=1), liquefa a -146° sotto la pressione di 35 atmosfere in un liquido incoloro, che bolle a -195° e solidifica a -210°. Viene alquanto assorbito dall'acqua. Alla temperatura ordinaria è quasi privo di affinità verso gli altri elementi, ma a temperatura elevata o sotto l'azione di scintille elettriche si combina direttamente con l'ossigeno e alcuni metalli; così con il litio, il boro, il silicio, il magnesio, l'alluminio, ecc. si unisce formando gli *azoturi* corrispondenti:

$$3 Mg + N_2 = \underset{\text{azoturo di magnesio}}{Mg_3 N_2}$$

Si addiziona pure ai carburi metallici riscaldati fortemente, ad es. con il carburo di calcio forma la calciocianamide $Ca C N_2$. Non mantiene la respirazione e la combustione perchè non vi prende alcuna parte.

Aria atmosferica. — Costituisce la massa gasosa che circonda la Terra e risulta dalla miscela di ossigeno, azoto e argo con vapor acqueo, anidride carbonica, ozono, polviscolo, ecc. La sua composizione chimica è la seguente:

azoto	78,06 %	in volume,	ovvero	75,5 %	in peso
ossigeno	21,00 »	»	»	23,2 »	»
argo	0,94 »	»	»	1,3 »	»

e si può dimostrare raccogliendo in un eudiometro ad esempio 100 cm.³ di aria e 100 cm.³ di idrogeno e facendo scoccare una scintilla elettrica nel gas, dopo aver immerso il tubo eudiometrico nel mercurio. L'ossigeno dell'aria si combina con parte dell'idrogeno e forma acqua e quando questa si è condensata, si misura il volume della miscela gasosa rimasta; essa è uguale

a 137,16 cm.^{3} e cioè sono scomparsi 62,84 cm.^{3}. Siccome l'acqua è costituita da 2 vol. di idrogeno e 1 di ossigeno, dai 100 cm.^{3} di aria saran stati sottratti $\frac{62,84}{3} = 20,95$ di ossigeno all'incirca e quindi rimangono 79,05 di azoto atmosferico (cioè contenente argo). L'aria non è una combinazione chimica, ma una semplice

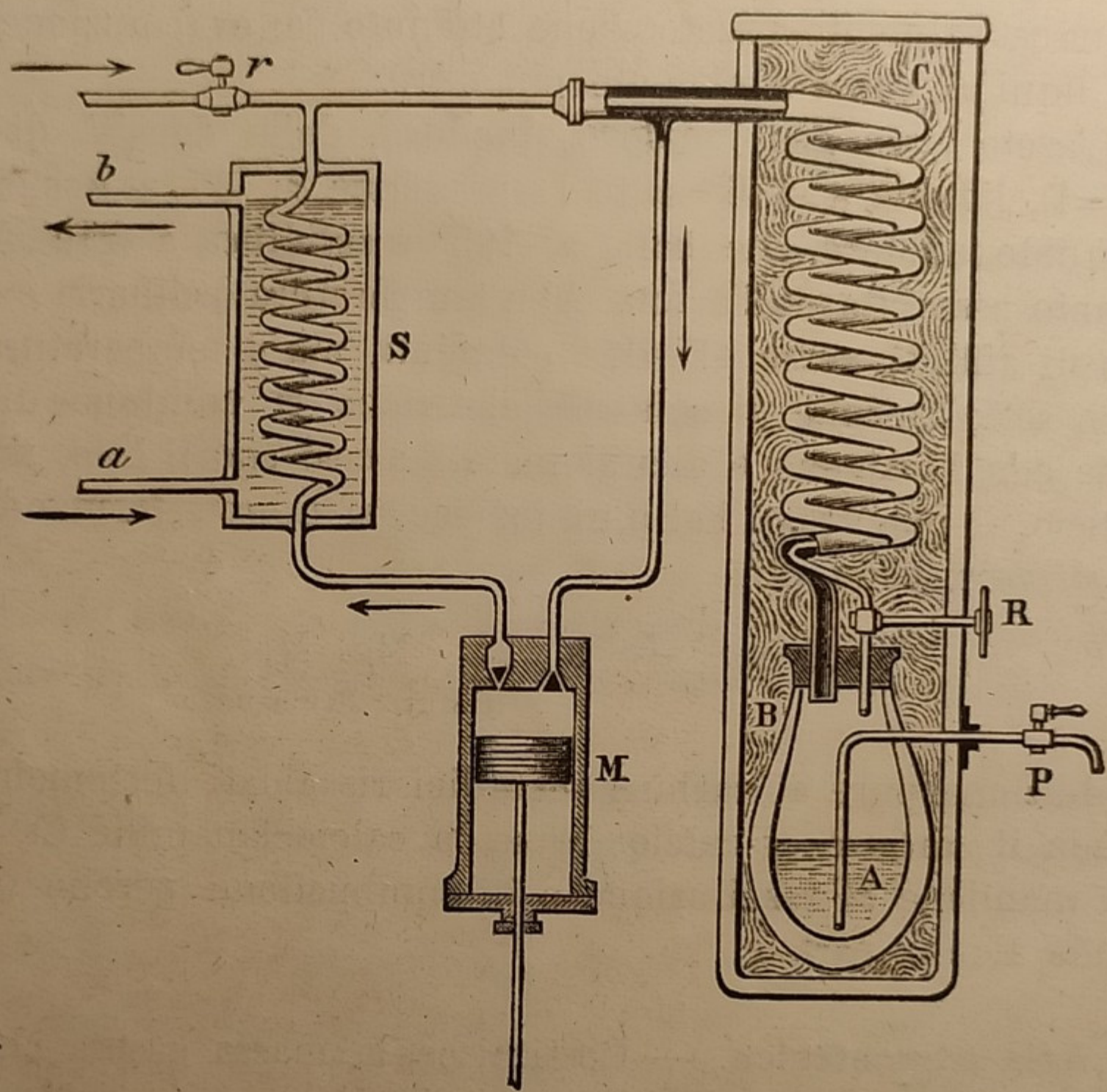


Fig. 15. — Apparecchio del Linde per la liquefazione dell'aria.

Questa, compressa dapprima a 200 atmosfere, si lascia espandere fino alla pressione di 16 atmosfere in un lungo serpentino C, e poi è aspirata dal corpo di tromba M, traverso ad un altro serpentino di diametro maggiore che contorna il primo. In tal modo l'aria espandendosi raffredda continuamente quella che giunge per il serpentino interno. Oltrepassato il punto critico, l'aria si raccoglie allo stato liquido nel recipiente di Dewar *B*.

miscela, perchè i gas componenti si possono separare facilmente con mezzi fisici e mescolando azoto e ossigeno nello stesso rapporto dell'aria non si osserva alcuna variazione di energia. L'aria è cattiva conduttrice del calore e dell'elettricità; un litro di aria secca pesa gr. 1,293. Liquefa a -140° sotto la pressione di 39 atmosfere. L'aria liquida si ottiene oggi con i processi del Linde, del Pictet e del Claude, nei quali l'aria atmosferica, privata del-

l'anidride carbonica e dell'umidità, viene fortemente compressa e raffreddata e poi lasciata espandere bruscamente sino alla pressione ordinaria: in questa espansione producesi una temperatura così bassa che si liquefa prima l'ossigeno e poi l'azoto, come dimostrò il Claude. L'aria liquida pura si presenta come un liquido trasparente, leggermente azzurrognolo, assai volatile, che fuma all'aria, perchè condensa l'umidità atmosferica. Le sostanze combustibili bruciano vivamente se immerse nell'aria liquida; l'alcool si solidifica e non brucia più. Nell'evaporazione dell'aria liquida, evapora prima l'azoto e poi l'ossigeno, onde i due gas si possono, per distillazione frazionata, condotta in apparecchi speciali, ottenere isolati allo stato quasi puro e ad un prezzo minimo.

Combinazioni idrogenate. — L'azoto forma con l'idrogeno diverse combinazioni, tra cui: l'*idrazina* $N_2 H_4$, l'*acido azotidrico* $N_3 H$ e l'*ammoniaca* NH_3, che è la più importante.

Ammoniaca: NH_3. — Si trova raramente libera in natura e si forma nella putrefazione delle sostanze organiche azotate; si prepara riscaldando un sale di ammonio con una base energica, ad es. cloruro di ammonio e idrato di calcio:

$$\underset{\text{idrato di calcio}}{Ca(OH)_2} + \underset{\text{cloruro ammonico}}{2\,NH_4Cl} = \underset{\text{cloruro di calcio}}{CaCl_2} + 2\,H_2O + 2\,NH_3$$

Industrialmente l'ammoniaca, prodotto di grande importanza, è ottenuta con i seguenti processi:

1) Nella distillazione secca del carbone fossile, che si fa su vasta scala allo scopo di ottenere il gas illuminante, si liberano grandi quantità di ammoniaca, la quale si allontana dal gas assieme ad altre impurità per lavaggio del gas stesso in acqua fredda; da queste acque di lavaggio per distillazione con calce si ottiene l'ammoniaca allo stato puro.

2) Sotto l'azione di potenti scintille elettriche o per riscaldamento a temperatura elevata l'idrogeno si unisce direttamente all'azoto per formare ammoniaca; tale processo sintetico è stato reso industrialmente applicabile da Haber, Mittasch e Bosch, facendo passare la miscela di idrogeno e di azoto compressa a circa 200 atmosfere sopra dei catalizzatori (osmio, tungsteno ferro, ecc.) riscaldati a 500°-600° C.

3) Decomponendo con acqua gli azoturi metallici, specie l'azoturo di alluminio:

$$\underset{\text{azoturo di alluminio}}{2\,Al\,N} + 3\,H_2O = \underset{\text{ossido di alluminio}}{Al_2O_3} + 2\,NH_3$$

oppure la calciocianamide:

$$\underset{\text{calciocianamide}}{Ca\,C\,N_2} + 3\,H_2O = 2\,NH_3 + \underset{\text{carbonato di calcio}}{Ca\,CO_3}$$

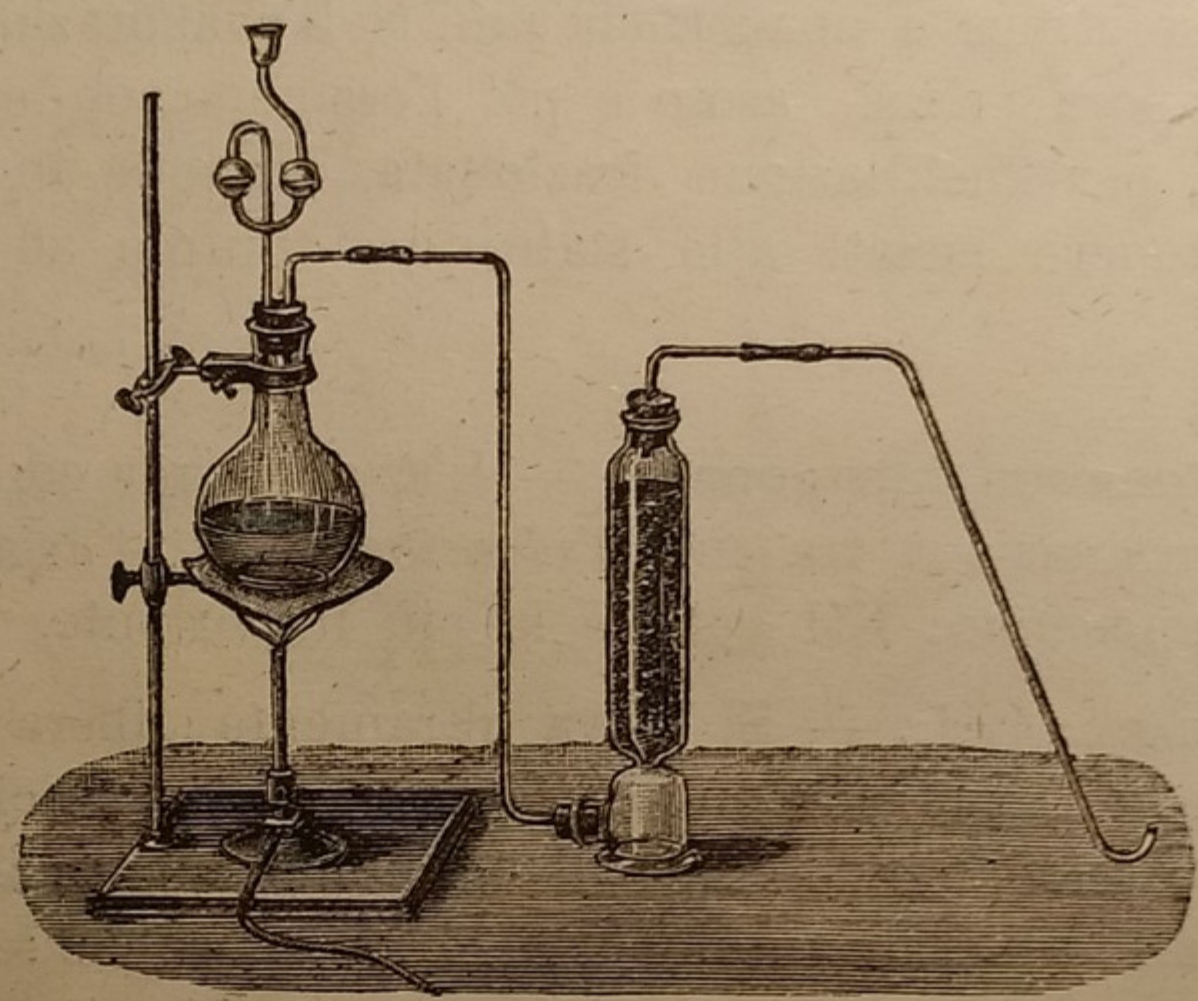


Fig. 16. — Apparecchio usato nei laboratori per la preparazione dell'ammoniaca dal cloruro ammonico.

L'ammoniaca è un gas incoloro, dall'odore caratteristico, più leggero dell'aria (d = 0,59); liquefa a 10° C. e alla pressione di 6,5 atmosfere in un liquido che bolle a -33°5, solidifica a -85° C. e evaporando assorbe una grande quantità di calore. Viene facilmente assorbita dall'acqua e la soluzione costituisce l'*ammoniaca liquida* del commercio. Non brucia nell'aria, bensì nell'ossigeno. Allo stato di gas non anidro o in soluzione acquosa si comporta come un idrato metallico: colora in bleu la tintura di tornasole arrossata dagli acidi e dà origine a dei sali, analoghi a quelli del potassio. La si considera perciò come l'idrato del gruppo $-NH_4$, il quale funziona come un metallo alcalino e prende il nome di *ammonio*, per cui all'ammoniaca corrisponde anche la formola NH_4OH, analoga a quella KOH dell'idrato potassico.

I sali del gruppo metallico ammonio, ad es. il *cloruro ammonico* NH_4 Cl, si ottengono per azione di un acido, ad es. il cloridrico, sopra l'ammoniaca, che in questo caso comportasi come *idrato ammonico*:

$$NH_4OH + HCl = H_2O + NH_4Cl$$

La combinazione avviene anche con l'ammoniaca gasosa:

$$2NH_3 + H_2SO_4 = \underset{\text{solfato ammonico}}{(NH_4)_2SO_4}$$

L'ammoniaca in soluzione acquosa viene usata in tintoria, nelle fabbriche di colori, ecc.; allo stato liquido nelle fabbriche di ghiaccio artificiale. Grandi quantità sono adoperate nella fabbricazione dei sali ammonici, i quali sono utilizzati come concimi azotati.

Combinazioni alogeniche. — Si conoscono parecchie combinazioni dell'azoto con gli alogeni, fra cui il CLORURO D'AZOTO N Cl_3, liquido oleoso, giallo, esplosivo, ottenuto per azione del cloro su cloruro ammonico e il IODURO D'AZOTO NI_3 preparato per azione dell'ammoniaca su una soluzione di iodo in acqua contenente ioduro potassico: è una polvere nera, che quando è secca detona sotto il più leggero sfregamento.

Combinazioni ossigenate. — Il gruppo dei composti ossigenati dell'azoto comprende 5 anidridi e 3 ossiacidi, che qui sotto descriviamo:

OSSIDULO D'AZOTO N_2 O o *protossido d'azoto.* — Scoperto dal Priestley nel 1772, si ottiene riscaldando il nitrato d'ammonio a 170°-200°:

$$\underset{\text{nitrato ammonico}}{NH_4\ NO_3} = 2\ H_2O + N_2O$$

il gas che si svolge si raccoglie sopra mercurio o acqua calda, poichè viene assorbito dall'acqua fredda. È un gas incoloro, dal sapore dolciastro, che respirato in piccole dosi produce ebbrezza (si chiama anche *gas esilerante*); agisce altresì come anestetico. Mantiene e ravviva la combustione, perchè cede facilmente il suo ossigeno. L'acido corrispondente, cioè l'ACIDO IPONITROSO $H_2N_2O_2$

forma una sostanza solida, bianca, instabile, esplosiva, assai riducente.

Ossido d'azoto: NO. — Scoperto anch'esso dal Priestley, non si riscontra libero in natura e si ottiene per azione di scintille elettriche su una miscela di ossigeno e di azoto oppure facendo agire a freddo acido nitrico sopra mercurio o rame: dapprima si libera idrogeno:

$$\underset{\text{rame}}{Cu} + 2\,HNO_3 = \underset{\text{nitrato di rame}}{Cu(NO_3)_2} + H_2$$

il quale riduce immediatamente l'acido nitrico presente in eccesso:

$$3H_2 + 2HNO_3 = 2\,NO + 4\,H_2O$$

le due equazioni si possono riunire in una sola:

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$$

È un gas incoloro, poco solubile in acqua, facilmente solubile nell'acido nitrico, dando colorazioni variabili dal bruno al giallo, verde ed azzurro, a seconda della concentrazione. Mantiene la combustione dei corpi che sviluppano bruciando molto calore, come il fosforo e il solfuro di carbonio, il quale brucia con bella fiamma azzurra. Assai instabile, si combina facilmente con l'ossigeno trasformandosi in biossido d'azoto NO_2. L'acido corrispondente non si conosce.

Anidride nitrosa: N_2O_3. — Si ottiene riscaldando acido nitrico con un riducente, quale l'anidride arseniosa:

$$\underset{\text{acido nitrico}}{2\,HNO_3} + 2\,H_2O + \underset{\text{anidride arseniosa}}{As_2O_3} = N_2O_3 + \underset{\text{acido arsenico}}{2\,H_3AsO_4}$$

È un gas rosso-bruno, che per raffreddamento si condensa in un liquido azzurro, bollente a -2°, decomponendosi in ossido e in biossido d'azoto.

L'acido corrispondente, cioè l'acido nitroso: HNO_2, non si conosce che nei suoi sali, denominati *nitriti*; si suppone però che esista allo stato di soluzione, ottenuta trattando un nitrito con un acido più energico. Funziona da ossidante e talvolta anche da riducente.

Biossido di azoto NO_2 o *perossido di azoto*. Si ottiene per ossidazione dell'ossido di azoto o per forte riscaldamento di un nitrato metallico, ad es. nitrato di piombo:

$$Pb\,(NO_3)_2 = \underset{\text{ossido di piombo}}{Pb\,O} + 2\,NO_2 + O$$

Si ottengono dei gas rosso bruni, d'odore soffocante e assai tossici, i quali sono costituiti da miscele di biossido di azoto NO_2 e dal suo polimero $N_2\,O_4$ chiamato *ipoazotide* o *tetraossido di azoto*. Quest'ultimo è una sostanza solida incolora a bassa temperatura, che fonde a -10° C. in un liquido pure incoloro bollente a 26°; tra 0° e 140° C. assume una colorazione rosso bruna e risulta formato allora da molecole di biossido e di tetraossido, alla temperatura di 140° le molecole sono totalmente costituite dal biossido.

Per azione dell'acqua fredda si ottiene dall'ipoazotide una miscela di acido nitroso e di acido nitrico:

$$N_2\,O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

per cui l'ipoazotide comportasi come l'anidride mista dell'acido nitroso e dell'acido nitrico; la sua formola di struttura è quindi $O_2 \equiv N^{V} - O - N^{III} - O$ mentre quella del biossido di azoto è $O = N = O$.

Anidride nitrica $N_2\,O_5$. — Si prepara riscaldando acido nitrico con anidride fosforica, che toglie all'acido una molecola di acqua:

$$\underset{\text{acido nitrico}}{2H\,NO_3} + \underset{\text{anidride fosforica}}{P_2\,O_5} = N_2\,O_5 + \underset{\text{acido metafosforico}}{2\,H\,P\,O_3}$$

Si presenta in cristalli prismatici, che fondono a 30° e bollono a 47° decomponendosi in biossido d'azoto e ossigeno. Con acqua dà acido nitrico.

Acido nitrico: $H\,N\,O_3$. — Rarissimo allo stato libero, abbonda in natura allo stato di sale, specialmente di sodio e di ammonio. Si prepara riscaldando a 110° il nitrato di sodio con acido solforico e condensando i vapori di acido nitrico che distillano:

$$\underset{\text{nitrato sodico}}{Na\,NO_3} + H_2\,SO_4 = \underset{\text{bisolfato sodico}}{Na\,H\,S\,O_4} + HNO_3$$

Se la temperatura si eleva a circa 300°, la reazione è completata dalla seguente:

$$NaHSO_4 + NaNO_3 = \underset{\text{solfato sodico}}{Na_2SO_4} + HNO_3$$

ma a tale temperatura buona parte dell'acido nitrico si decompone in acqua, ossigeno e biossido di azoto, il quale si scioglie nell'acido già formato, e si ottiene un liquido giallo arancio, che fuma all'aria e prende il nome di *acido nitrico fumante.* Si evita la decomposizione dei vapori di acido nitrico riscaldando a pressione molto ridotta la miscela di nitrato sodico e di acido solforico.

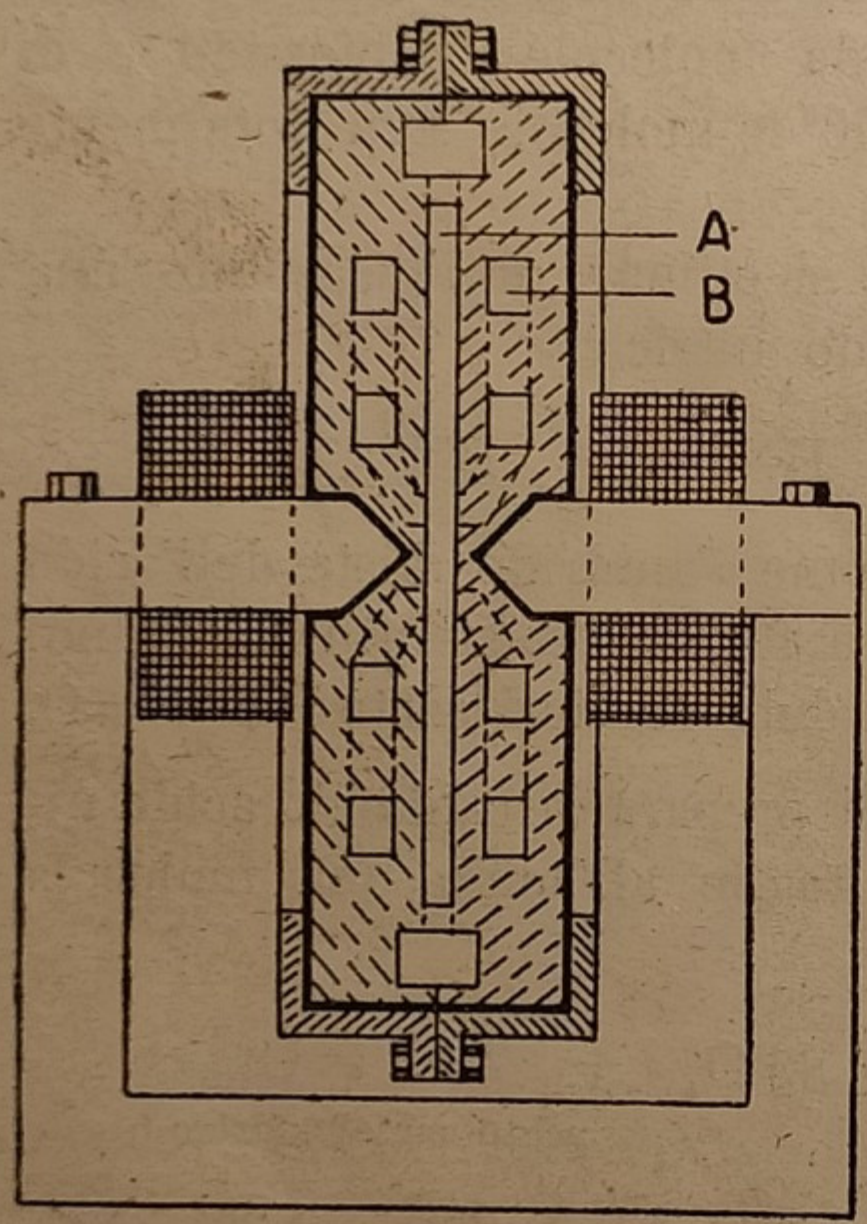


Fig. 17. — Forno Birkeland e Eyde.

L'aria proveniente dai condotti *B* passa nella camera *A* ove scoccano gli archi voltaici allargati dalla elettrocalamita rappresentata nella figura.

Acido nitrico per via sintetica viene oggi ottenuto industrialmente con i seguenti due processi:

1) *Processo Birkeland e Eyde:* questo processo, intravisto dal Cavendish nel 1781, consiste nel far passare una corrente di aria in forni speciali, in cui scoccano potenti archi voltaici che si fanno espandere mediante elettrocalamite. Lo ossigeno e l'azoto dell'aria portati così a circa 3000° C. si uniscono formando ossido di azoto, il quale si trasforma, a contatto dell'eccesso di ossigeno dell'aria, in biossido di azoto. La corrente gasosa si fa salire dal basso in una serie di torri, dalla cui parte superiore cade dell'acqua, per cui avviene la reazione seguente:

$$3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO$$

L'ossido di azoto formatosi si trasforma nuovamente in biossido e l'acido nitrico si raccoglie e lo si concentra. Invece di acqua si adoperano anche delle soluzioni di idrato di sodio o di

calcio, ottenendosi i corrispondenti nitrati. Con acqua molto fredda si ottiene anche dell'acido nitroso, che si trasforma generalmente in nitrito di sodio.

2) *Processo Ostwald.* Si fa passare dell'ammoniaca mescolata con ossigeno sopra un catalizzatore (spugna di platino, ossido di nichel mescolato con ossido di bismuto, ecc.) riscaldato a 700°; in tali condizioni si produce la reazione:

$$NH_3 + 4\,O = HNO_3 + H_2O$$

L'acido nitrico è un liquido incoloro, che fuma all'aria, del peso specifico di 1,53 a 15° C.; solidifica a -42° e bolle a 86° decomponendosi in parte. Sotto l'azione della luce o per riscaldamento si decompone secondo la reazione:

$$2HNO_3 = H_2O + 2NO_2 + O$$

Siccome libera ossigeno agisce da ossidante. È un acido molto energico; scioglie quasi tutti i metalli, eccetto l'oro e il platino, trasformandoli nei corrispondenti nitrati; con alcuni, quali lo zinco, svolge ammoniaca, poichè l'idrogeno che si libera riduce profondamente l'acido nitrico.

L'acido nitrico del commercio avente la densità 1,41 e contenente circa il 68 % di acido nitrico puro è comunemente chiamato *acqua forte.* Grandi quantità di acido nitrico sono impiegate nella fabbricazione dell'acido solforico con il processo delle camere di piombo, di esplosivi: nitroglicerina, acido picrico, fulmicotone, ecc., di sostanze coloranti artificiali, di nitrati metallici, ecc.

Mescolando 1 vol. di acido nitrico conc. con 3 volumi di acido cloridrico pure conc., si ottiene l'ACQUA REGIA, la quale scioglie l'oro e il platino, poichè contiene cloro e cloruro di nitrosile, formatisi secondo l'equazione:

$$3\,HCl + HNO_3 = 2\,H_2O + Cl_2 + NOCl$$

che intaccano tali metalli trasformandoli in cloruri solubili nell'acqua.

II.

Fosforo.

Simbolo: P. Peso atomico: 31,04.

Scoperto verso il 1669 dal Brand, non esiste libero in natura, ma è molto diffuso come fosfato tricalcico in alcuni minerali,

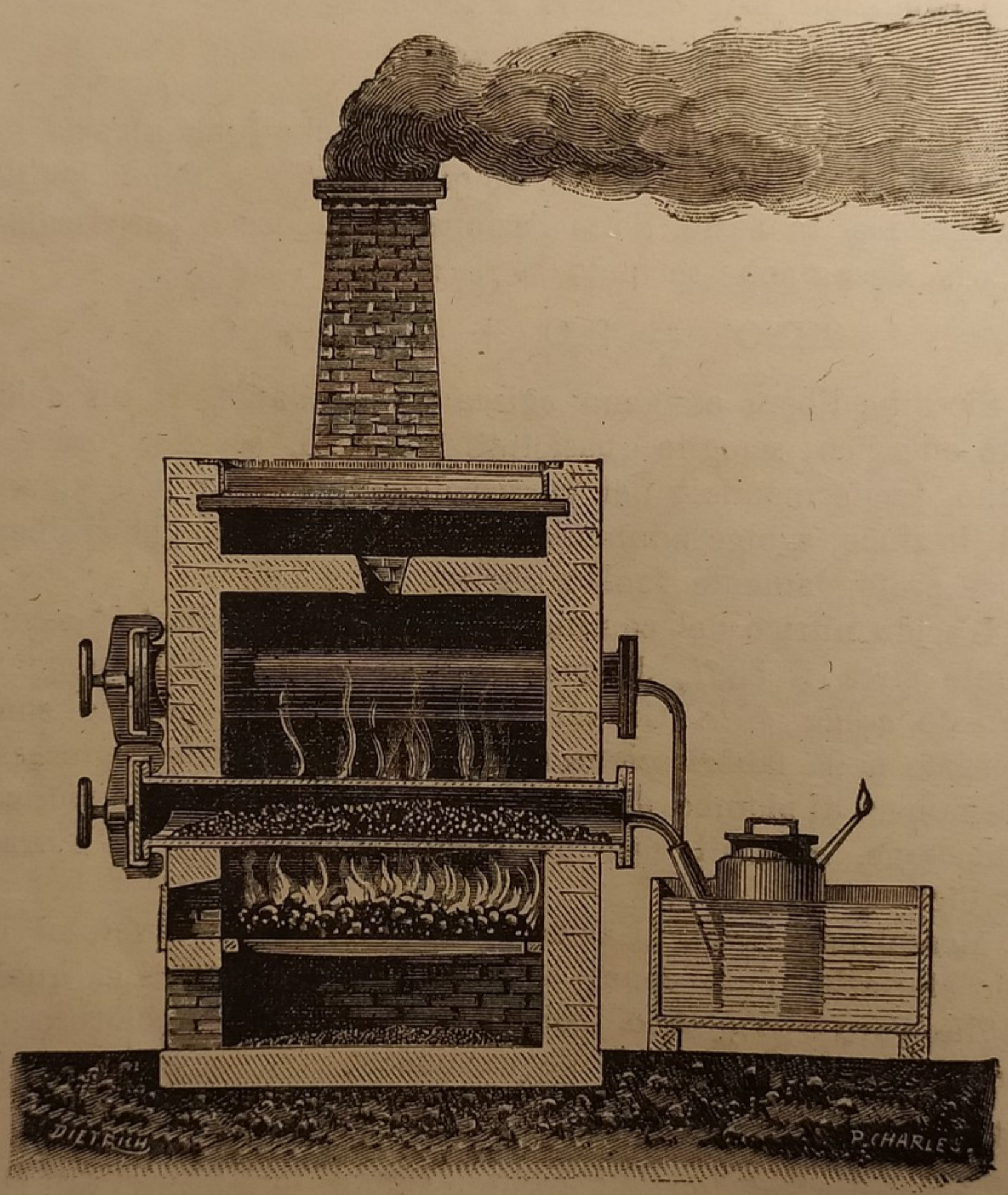


Fig. 18. — Fabbricazione industriale del fosforo.

La miscela di fosfato di calcio, carbone e silice si riscalda fortemente in alcune storte e il fosforo, che distilla, è raccolto nell'acqua; l'ossido di carbonio non condensato sfugge dal condensatore.

come l'*apatite*, la *fosforite*, nelle ossa, ecc. e allo stato di combinazione organica ad es. negli albuminoidi delle masse cerebrali,

dei nervi e dell'uovo. Si prepara partendo dalle ossa, private del grasso e della gelatina che contengono, oppure dalle fosforiti mescolandole, dopo averle ridotte in polvere fina, con sabbia silicea (anidride silicica) e carbone; la miscela si riscalda ad alta temperatura in alcune storte di ferro o preferibilmente in un forno elettrico:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 5C + \underset{\text{anidride silicica}}{3SiO_2} = 2P + 5CO + \underset{\text{silicato di calcio}}{3CaSiO_3}$$

In ogni caso, il fosforo distilla e si raccoglie condensandolo nell'acqua.

Si conoscono bene due modificazioni allotropiche del fosforo: il *fosforo giallo* o *cristallino* P_4 e il *fosforo rosso* o *amorfo* P_8. Il primo si presenta in massa leggermente giallognola, tenera, fragile, d'aspetto di cera, che fonde a 44° e bolle a 290°; è insolubile nell'acqua (lo si conserva in questa e in recipienti chiusi per impedire la facile ossidabilità all'aria), solubile negli oli e più ancora nel solfuro di carbonio, da cui si separa in rombododecaedri. Si ossida alla temperatura ordinaria per esposizione all'aria umida ed emana una tenue luce azzurrognola, caratteristica (*), visibile all'oscurità (da qui il suo nome che vuol dire *apportatore di luce*).

Riscaldato a 250° fuori del contatto dell'aria (una traccia di iodo accelera la trasformazione) il fosforo giallo si trasforma in una polvere amorfa rosso violetta, la quale risulta formata principalmente da *fosforo rosso* (probabilmente P_8), insolubile nel solfuro di carbonio e non più fosforescente; per riscaldamento sopra 300° vaporizza e si trasforma nella modificazione gialla. Il fosforo rosso è considerato come la forma più stabile dell'elemento, alla quale tende costantemente il fosforo giallo, la cui velocità di trasformazione è però minima alla temperatura ordinaria. Mentre il fosforo giallo è velenoso e si infiamma verso i 60°, se finamente suddiviso anche alla temperatura ordinaria, bruciando con fiamma bianca, il fosforo rosso del commercio non è più velenoso e si infiamma soltanto se riscaldato ad una temperatura prossima a 200° C.

(*) Questa emissione di luce *(fosforescenza)* sembra dovuta alla lenta combustione dell'ossido fosforoso prodottosi durante l'ossidazione all'aria; è accompagnata da fenomeni elettrici e da produzione di ozono. L'energia liberata durante la reazione si trasforma in parte in radiazioni visibili.

Il fosforo è largamente adoperato nella fabbricazione dei fiammiferi, la cui capocchia è formata da una miscela di sostanze ossidanti (ad es. clorato potassico), combustibili e fosforo; essa

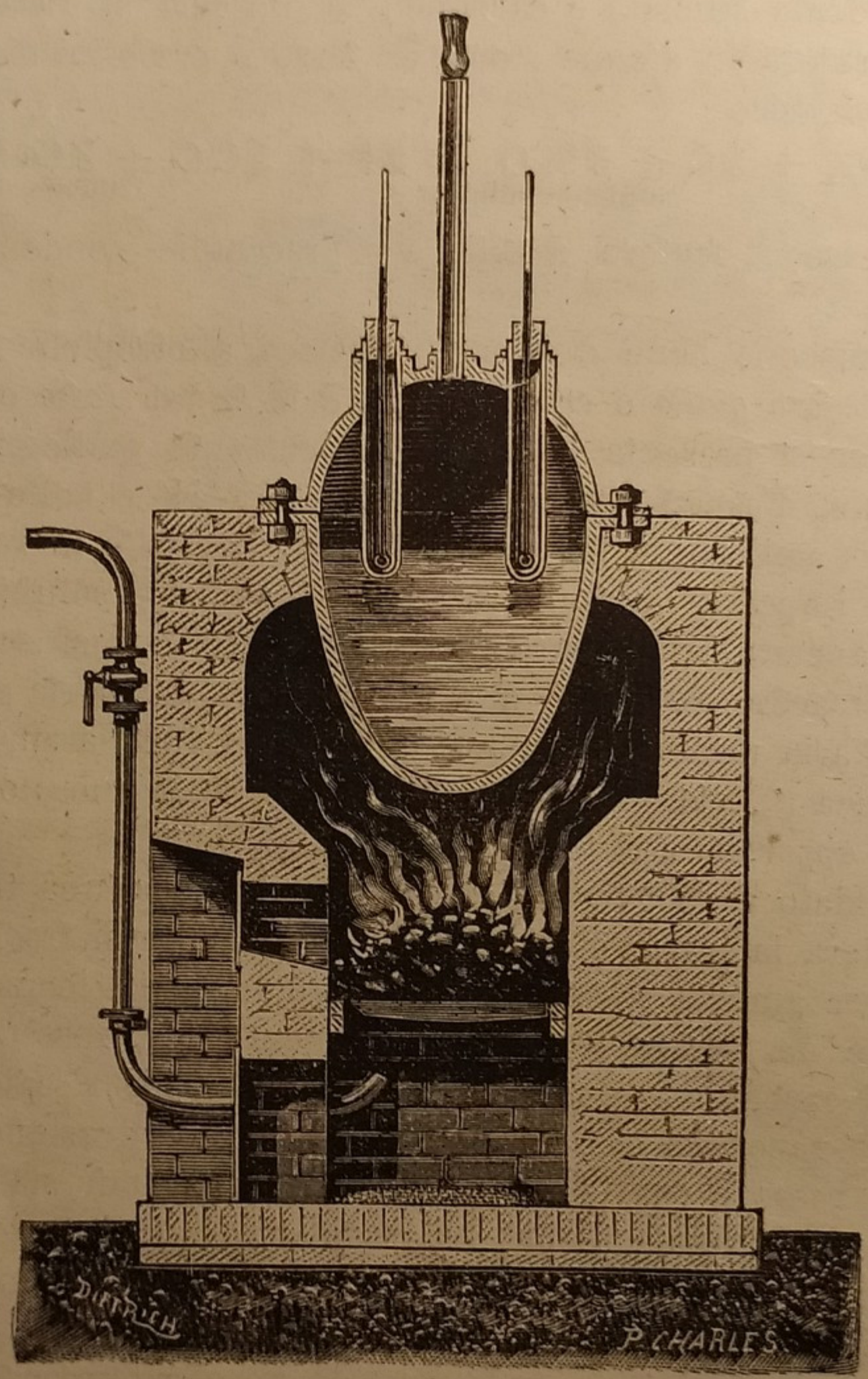


Fig. 19. — Fabbricazione del fosforo rosso.

si accende per il calore sviluppato nello strofinamento contro una parete ruvida. Si deve preferire nella fabbricazione dei fiammiferi la modificazione rossa per la sua innocuità e i minori pericoli di infiammazione. Si impiega ancora il fosforo per la preparazione del bronzo fosforoso, lega di rame, stagno e fosforo di conduttività elettrica elevata.

Combinazioni idrogenate. — Si conoscono 3 composti idrogenati del fosforo, cioè l'IDROGENO FOSFORATO GASOSO PH_3, LIQUIDO P_2H_4 e SOLIDO P_4H_2. Il primo è il più importante e chiamasi anche *fosfina* o *fosfamina* e lo si ottiene riscaldando del fosforo con idrato potassico:

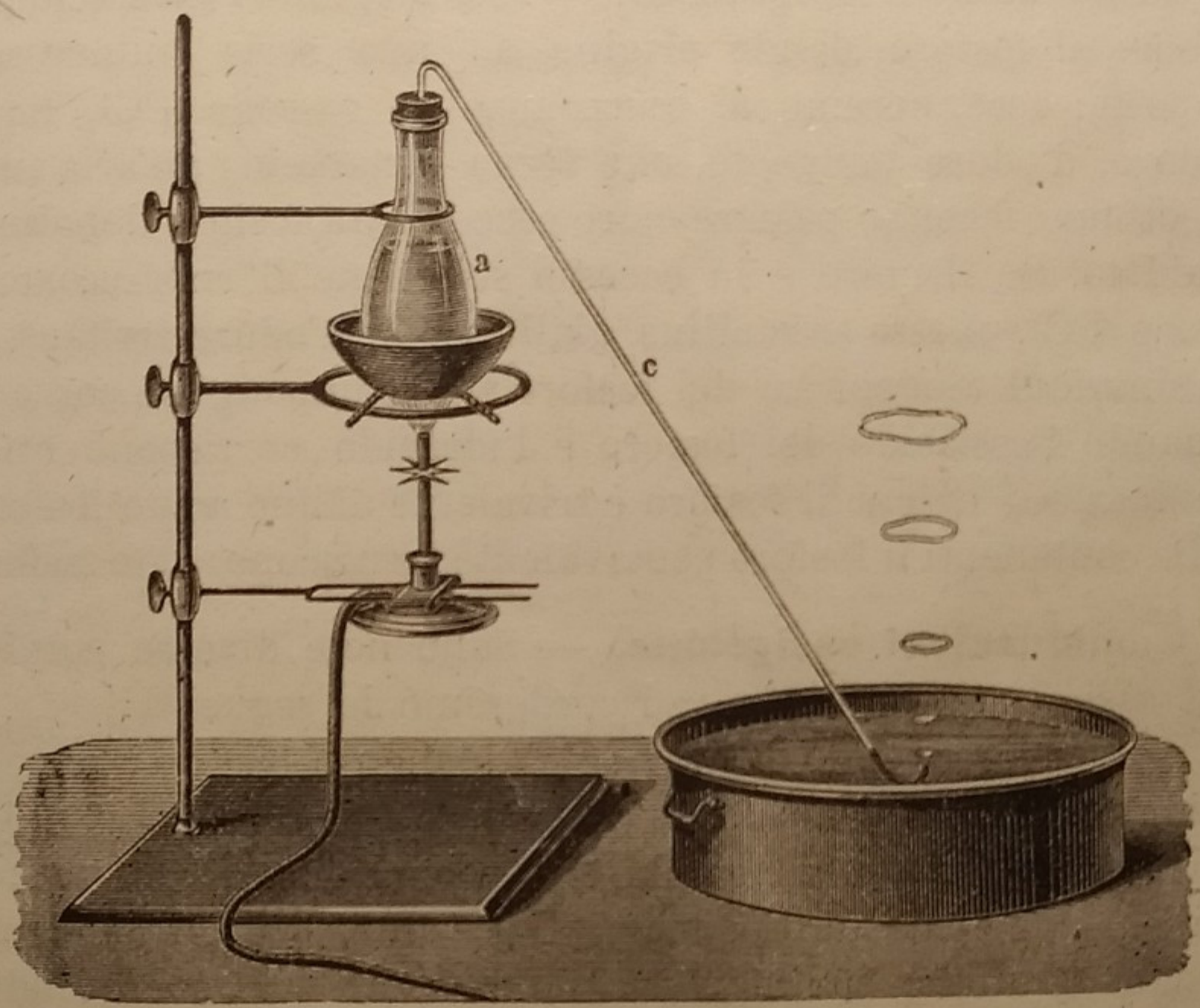


Fig. 20. — Preparazione dell'idrogeno fosforato gasoso.

$$4P + 3KOH + 3H_2O = PH_3 + \underset{\text{ipofosfito potassico}}{3KH_2PO_2}$$

oppure trattando il fosfuro di calcio con acqua o con acido cloridrico diluito:

$$\underset{\text{fosfuro di calcio}}{Ca_3P_2} + 6HCl = 2PH_3 + \underset{\text{cloruro di calcio}}{3CaCl_2}$$

Il gas che si sviluppa si accende spontaneamente in contatto dell'aria, producendo degli anelli di fumo bianco; l'accensione è dovuta a traccie di idrogeno fosforato liquido formatosi contemporaneamente.

L'idrogeno fosforato gasoso è incoloro, d'odore agliaceo, velenoso e dotato di potere riduttore. Possiede proprietà basiche, ma più deboli di quelle dell'ammoniaca: si addiziona diretta-

mente ad alcuni acidi, formando i sali corrispondenti del gruppo atomico PH_4—, che chiamasi *fosfonio*. Così con l'acido iodidrico si ottiene il ioduro di fosfonio PH_4I decomposto dall'acqua nei suoi componenti.

Combinazioni alogeniche. — Gli alogeni si uniscono direttamente al fosforo, dando origine ad una serie numerosa di composti; accenneremo al TRICLORURO DI FOSFORO PCl_3, liquido incoloro, d'odore pungente, che fuma fortemente all'aria umida e si ottiene facendo passare cloro secco sopra fosforo debolmente riscaldato. Se il cloro è in eccesso si ottiene il PENTACLORURO DI FOSFORO PCl_5 massa cristallina giallognola, d'odore irritante. Le combinazioni alogeniche del fosforo si decompongono con acqua formando l'ossiacido del fosforo e l'idracido corrispondenti; le combinazioni in cui il fosforo è trivalente dànno acido fosforoso, quelle contenenti il fosforo pentavalente forniscono acido fosforico.

Combinazioni ossigenate. — Sono note diverse combinazioni ossigenate del fosforo; ricorderemo le seguenti:

ACIDO IPOFOSFOROSO H_3PO_2: riscaldando il fosforo bianco con un idrato alcalino o alcalinoterroso (vedi a pag. 125) si ottengono gli iposolfiti corrispondenti, da cui per azione di un acido si libera l'acido ipofosforoso, massa cristallina, bianca, fondente a 17°, che si unisce facilmente con l'ossigeno e agisce quindi da riduttore. L'acido iposolforoso è monobasico poichè contiene solo un atomo di idrogeno sostituibile dai metalli. Anche i suoi sali, detti *ipofosfiti*, si ossidano facilmente trasformandosi in fosfati; alcuni sono adoperati in medicina.

L'OSSIDO FOSFOROSO P_4O_6, chiamato impropriamente *anidride fosforosa*, si ottiene per combustione incompleta del fosforo; trattato con acqua dà una reazione complessa per cui si forma principalmente idrogeno fosforato e acido fosforico. Non lo si può quindi considerare come l'anidride dell'acido fosforoso.

L'ACIDO FOSFOROSO H_3PO_3 si presenta in cristalli incolori, deliquescenti, che fondono a 70°; lo si ottiene trattando il tricloruro di fosforo con acqua:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$

E un acido bibasico dotato di potere riducente.

L'ANIDRIDE FOSFORICA o *pentossido di fosforo* P_2O_5 si ottiene bruciando del fosforo nell'aria o nell'ossigeno e si presenta come

una polvere bianca, soffice. Esiste in due modificazioni polimere: *cristallina* e *amorfa;* la prima scaldata sopra 250° si trasforma nella seconda modificazione. L'anidride fosforica è molto avida di acqua e viene adoperata come disidratante; si scioglie facilmente nell'acqua con sviluppo di molto calore, formando successivamente acido metafosforico, pirofosforico e ortofosforico, secondo le tre equazioni seguenti:

$$P_2O_5 + H_2O = 2\,HPO_3$$
$$P_2O_5 + 2H_2O = H_4P_2O_7$$
$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$$

Come prodotto finale si ottiene l'acido ortofosforico, che è l'acido più stabile.

L'ACIDO ORTOFOSFORICO H_3PO_4 si ottiene ossidando il fosforo con acido nitrico o scomponendo con acqua il pentacloruro di fosforo:

$$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$$

Più comunemente si prepara trattando a caldo il fosfato tricalcico con la quantità di acido solforico richiesta dalla equazione seguente:

$$\underset{\text{fosfato tricalcico}}{Ca_3(PO_4)_2} + 3H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + \underset{\text{solfato di calcio}}{3CaSO_4}$$

e separando per filtrazione il solfato di calcio insolubile.

L'acido ortofosforico, chiamato anche semplicemente *acido fosforico*, allo stato anidro forma dei cristalli prismatici, incolori, deliquescenti, solubilissimi nell'acqua. È un acido non molto energico e si comporta da tribasico.

L'ACIDO METAFOSFORICO HPO_3 (*) si forma disidratando al calor rosso l'acido ortofosforico:

$$H_3PO_4 = H_2O + HPO_3$$

Forma una massa vitrea, trasparente, che per riscaldamento volatilizza senza decomporsi. Si scioglie facilmente nell'acqua e si distingue dall'acido fosforico e pirofosforico perchè coagula la soluzione di albumina (bianco d'uovo). La soluzione dell'acido

(*) Si chiamano *metaderivati* quei composti che provengono dagli *ortoderivati* o derivati normali per eliminazione di una molecola di acqua.

metafosforico si trasforma spontaneamente in acido ortofosforico. I suoi sali, detti *metafosfati,* si preparano per riscaldamento al rosso degli ortofosfati monometallici (*):

$$\underset{\text{fosfato monosodico}}{Na\,H_2\,PO_4} = H_2O + \underset{\text{metafosfato sodico}}{Na\,PO_3}$$

Si produce la reazione inversa quando si scalda un metafosfato con acqua.

L'acido PIROFOSFORICO $H_4\,P_2\,O_7$ si ottiene scaldando a temperatura non superiore a 213° l'acido ortofosforico:

$$2H_3\,PO_4 = H_2O + H_4\,P_2\,O_7$$

Forma una massa incolora, cristallina, molto solubile in acqua; la soluzione acquosa con il tempo si trasforma in acido fosforico ordinario. È un acido tetrabasico. I *pirofosfati* si ottengono per riscaldamento dei fosfati bimetallici:

$$\underset{\text{fosfato bisodico}}{2Na_2\,HPO_4} = H_2O + \underset{\text{pirofosfato sodico}}{Na_4\,P_2\,O_7}$$

Un'altra combinazione ossigenata del fosforo molto importante è l'OSSICLORURO DI FOSFORO $POCl_3$, che si ottiene trattando il pentacloruro di fosforo con poca acqua:

$$PCl_5 + H_2O = 2HCl + POCl_3$$

È un liquido incoloro, d'odore sgradevole, che fuma all'aria, bolle a 107° e si solidifica a -2° C. Con acqua si scompone negli acidi ortofosforico e cloridrico. Viene adoperato nelle sintesi organiche.

Combinazioni solforate. — Per azione dello zolfo sul fosforo rosso ad alta temperatura si formano alcuni solfuri, come il TRISOLFURO DI FOSFORO $P_4\,S_3$ massa cristallina, giallo pallida, decomposta dall'acqua, con produzione di acido solfidrico e di acido fosforico. Brucia per moderato riscaldamento dando anidride solforosa ed anidride fosforica; non essendo velenoso si adopera invece del fosforo per la fabbricazione dei fiammiferi.

(*) Il nome dei sali primari e secondari degli acidi polibasici si ottiene facendo precedere al nome del metallo i numerali greci *mono, bi, tri, tetra,* ecc., a seconda del numero degli atomi di idrogeno sostituiti; così ad es. il composto $Ca\,H\,P\,O_4$ si chiama fosfato bicalcico perchè proviene dall'acido fosforico per sostituzione di due atomi di idrogeno con un atomo di calcio; il composto $Na_3\,PO_4$ viene chiamato fosfato trisodico.

III.

Arsenico.

Simbolo: As. Peso atomico: 74,96.

Poco comune in natura allo stato libero, si trova più frequentemente allo stato di solfuro, come nel *realgar*, nell'*orpimento* e come solfoarseniuro di ferro nella *pirite arsenicale* o *mispikel* Fe As S. Da quest'ultimo minerale lo si estrae per riscaldamento fuori del contatto dell'aria: l'arsenico sublima e rimane il solfuro di ferro. Lo si prepara altresì per riduzione dell'anidride arseniosa con carbone:

$$\underset{\text{anidride arseniosa}}{As_2O_3} + \underset{\text{carbonio}}{3C} = 2\,As + \underset{\text{ossido di carbonio}}{3\,CO}$$

Si conoscono diverse modificazioni allotropiche dell'elemento, fra cui è principale l'*arsenico metallico*, le cui molecole sono monoatomiche; si prepara nel modo accennato e si presenta in cristalli romboedrici, dal color grigio acciaio, con lucentezza metallica. Scaldato a 450° sublima; brucia con fiamma azzurrognola emanando odore d'aglio e trasformandosi in anidride arseniosa. Si conosce pure l'*arsenico giallo* As_4 ottenuto riscaldando l'arsenico metallico a 500° C; è solubile nel solfuro di carbonio e presenta analogie con il fosforo giallo.

Tanto l'arsenico quanto le sue combinazioni, in ispecie quelle solubili, sono dei veleni potenti. Nell'industria si aggiunge talvolta dell'arsenico ad alcune leghe, ad es. a quella di piombo per i pallini da caccia onde facilitarne la granulazione.

Combinazioni con l'idrogeno. — L'IDROGENO ARSENIATO O *arsenicale* AsH_3, chiamato altresì *arsina*, si ottiene decomponendo l'arseniuro di calcio $Ca_3\,As_2$ con acqua o riducendo con idrogeno nascente un composto di arsenico, ad es. l'anidride arseniosa:

$$\underset{\text{anidride arseniosa}}{As_2O_3} + 6H_2 = 2AsH_3 + 3H_2O$$

È un gas incoloro, d'odore agliaceo, velenosissimo, che brucia con fiamma bianco-azzurrognola, svolgendo fumi bianchi di anidride arseniosa:

$$2\,AsH_3 + 3\,O_2 = 3\,H_2O + \underset{\text{anidride arseniosa}}{As_2O_3}$$

Non ha quasi carattere basico e si combina quindi difficilmente con gli acidi per formare dei sali. Fatto passare in un tubo di vetro riscaldato in un punto, si decompone nei suoi elementi e l'arsenico si depone sulle pareti fredde del tubo, formando un anello nero lucente, che prende il nome di *specchio d'arsenico*. Se invece si dirige la fiamma della miscela di idrogeno e di arsina contro un piatto di porcellana freddo, l'arsenico, che per effetto del calore si separa, forma sulla porcellana delle

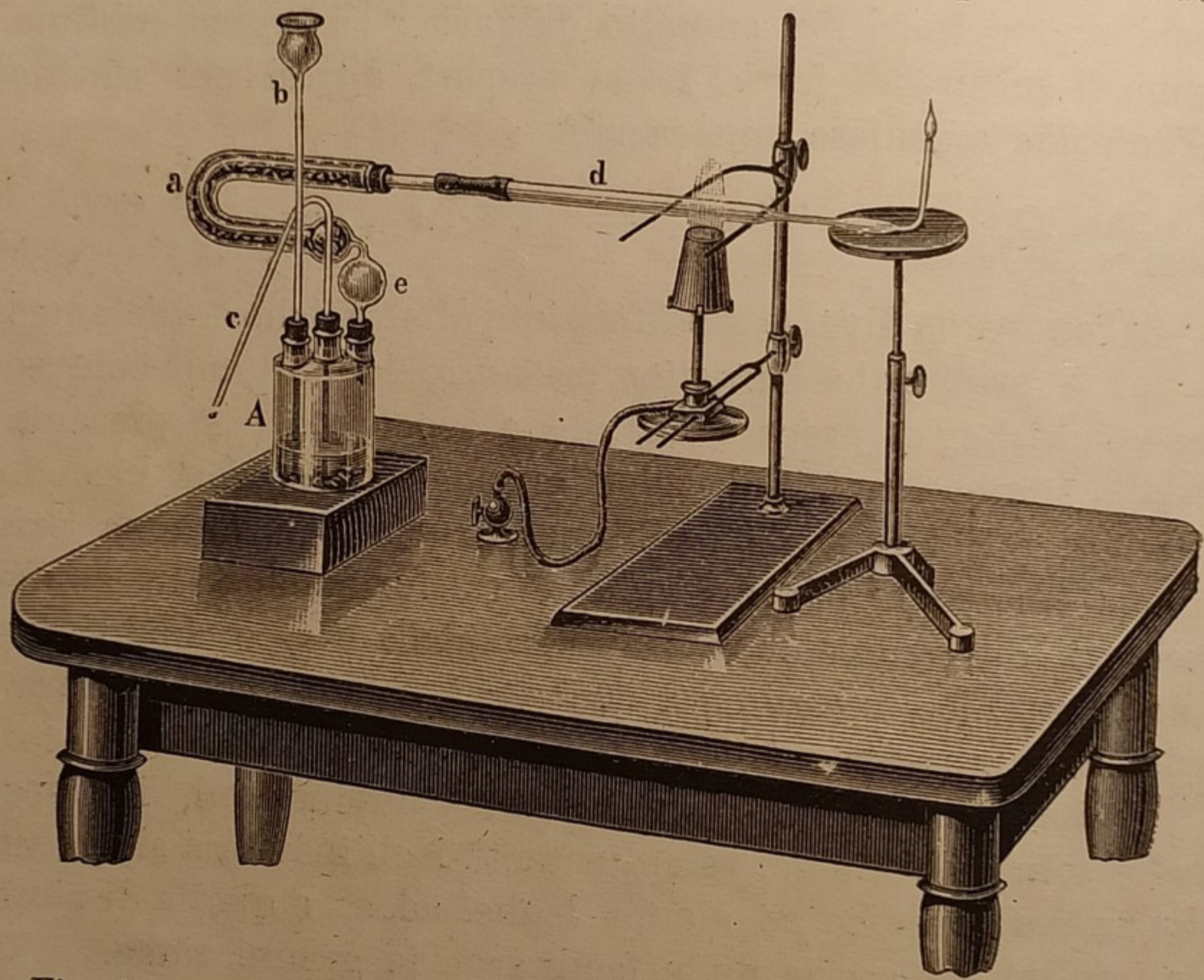


Fig. 21. — Apparecchio del Marsh per la ricerca dell'arsenico.

In *A* si pone la sostanza in cui si cerca l'arsenico e dello zinco metallico e vi si fa cadere sopra, per il tubo *b*, dell'acido solforico. L'idrogeno arsenicale che si forma, si essica in *a* e passa nel tubo *d*, riscaldato in un punto. L'arsenico metallico si depone poco lontano.

macchie brune lucenti, dette *macchie d'arsenico*. Questa reazione del Marsh è usata in tossicologia per la ricerca dell'arsenico.

Combinazioni alogeniche. — Analoghe a quelle del fosforo, si ottengono anch'esse per azione diretta dell'alogeno sull'arsenico. Il TRICLORURO D'ARSENICO $AsCl_3$ viene altresì preparato per azione di acido cloridrico sull'anidride arseniosa, che si comporta qui come un ossido metallico. Le combinazioni alogeniche dell'arsenico pentavalente sono poco importanti.

Combinazioni ossigenate. — Si conoscono due anidridi: l'*arseniosa* $As_2 O_3$ e l'*arsenica* $As_2 O_5$ e gli ossiacidi corrispondenti.

L'ANIDRIDE ARSENIOSA $As_2 O_3$ o meglio $As_4 O_6$, detta commercialmente *arsenico bianco* o *acido arsenioso*, si ottiene bruciando l'arsenico o i suoi minerali in presenza di aria:

$$\underset{\text{trisolfuro d'arsenico}}{As_2 S_3} + 9 O = As_2 O_3 + 3 SO_2$$

l'anidride che sublima si condensa in camere fredde, e se il raffreddamento è lento si ottiene una massa amorfa, trasparente, vitrea *(vetro d'arsenico)*, che con il tempo diventa opaca come la porcellana; raffreddando rapidamente si depone allo stato cristallino. Sublima a 218° senza fondere, è quasi insapora e assai velenosa; serve a preparare i composti arsenicali, per conservare le pelli, come mordente in tintoria, ecc. Si scioglie alquanto nell'acqua e la soluzione, che possiede debole reazione acida, contiene forse l'ACIDO ARSENIOSO $H_3 As O_3$, conosciuto solo allo stato di sale.

L'ANIDRIDE ARSENICA $As_2 O_5$ si ottiene riscaldando l'acido ortoarsenico sino all'eliminazione completa dell'acqua:

$$\underset{\text{acido arsenico}}{2 H_3 As O_4} = As_2 O_5 + 3 H_2 O$$

e si presenta come massa bianca, vetrosa, solubile nell'acqua, rigenerando l'ACIDO ORTOARSENICO $H_3 As O_4$, il quale si ottiene ossidando l'arsenico o l'anidride arseniosa con acido nitrico (vedi a pag. 118); riscaldato a 180° perde acqua e si trasforma nella sua anidride. L'acido arsenico è un acido tribasico; i suoi sali sono isomorfi con i fosfati corrispondenti.

Combinazioni con lo zolfo. — L'arsenico si combina direttamente con lo zolfo, formando il BISOLFURO DI ARSENICO $As_2 S_2$ o *realgar*, il TRISOLFURO D'ARSENICO $As_2 S_3$ od *orpimento* e il PENTASOLFURO D'ARSENICO $As_2 S_5$. Il trisolfuro di arsenico si ottiene anche per azione dell'acido solfidrico sopra una soluzione acida di acido arsenioso:

$$2 H_3 As O_3 + 3 H_2 S = As_2 S_3 + 6 H_2 O$$

e forma una massa amorfa gialla citrina, insolubile nell'acqua e negli acidi diluiti, solubile nei solfuri alcalini con i quali

reagisce formando i corrispondenti *solfoarseniti,* cioè i sali alcalini dell'*acido solfoarsenioso* $H_3 As S_3$ non ancora isolato. Si può quindi considerare il trisolfuro di arsenico come una *solfoanidride* (*) ed eguale comportamento ha pure il pentasolfuro di arsenico.

IV.

Antimonio.

Simbolo: Sb. Peso atomico: 120,2.

L'antimonio *(stibium),* noto anche agli antichi, nei suoi caratteri fisici e in talune proprietà chimiche s'avvicina ai metalli del gruppo dello stagno, ma presenta contemporaneamente grandi analogie con il fosforo e con l'arsenico. Trovasi in natura allo stato nativo, più sovente come trisolfuro $Sb_2 S_3$ nella *stibina,* da cui lo si estrae per arroventamento con ferro, il quale si unisce allo zolfo formando solfuro di ferro e lasciando in libertà l'antimonio, oppure per torrefazione in presenza d'aria, nel qual caso lo zolfo brucia e l'antimonio si trasforma in triossido:

$$Sb_2 S_3 + 9 O = \underset{\text{triossido d'antimonio}}{Sb_2 O_3} + 3 SO_2$$

Per riscaldamento con carbone il triossido viene poscia ridotto in antimonio, che si purifica con ripetute fusioni. L'antimonio puro è bianco argenteo, con splendore metallico e struttura cristallina; è fragile e il suo peso specifico è 6,7. Fonde

---

(*) Esiste una spiccata analogia fra le anidridi e i solfuri di alcuni elementi; infatti mentre le anidridi reagiscono con gli ossidi alcalini per formare i sali corrispondenti, così come dall'anidride arseniosa e da ossido di sodio si ottiene arsenito sodico:

$$As_2 O_3 + 3 Na_2 O = 2 Na_3 As O_3$$

trattando un determinato solfuro con un solfuro alcalino si possono ottenere dei *solfosali,* cioè dei composti analoghi ai sali ossigenati *(ossisali)* ma contenenti zolfo al posto dell'ossigeno. Ad es. da trisolfuro di arsenico si ha il solfoarsenito di sodio:

$$As_2 S_3 + 3 Na_2 S = 2 Na_3 As S_3$$

Si denominano perciò *solfoanidridi* quei solfuri (di arsenico, antimonio, carbonio, ecc.) che reagiscono con i solfuri alcalini dando dei solfosali, il cui nome si ottiene preponendo la parola *solfo* o *tio* a quello dei corrispondenti sali ossigenati.

I solfoacidi non sono conosciuti allo stato libero, poichè si decompongono in acido solfidrico rigenerando la solfoanidride da cui provengono, nello stesso modo che l'ossiacido per eliminazione di acqua forma la corrispondente anidride.

a 630° e vaporizza tra 1300° e 1400°. Alla temperatura ordinaria non si ossida all'aria libera; ma riscaldato brucia con fiamma azzurro-verdastra e fumi bianchi inodori di triossido. È insolubile nell'acido cloridrico, poco solubile nel solforico, si scioglie nell'acqua regia; l'acido nitrico lo intacca e, a seconda della concentrazione, dà acido antimonioso e acido antimonico. L'antimonio serve a preparare parecchie leghe, come la lega di piombo e antimonio adoperata per i caratteri da stampa, i metalli antifrizione, ecc.

Combinazioni idrogenate e alogeniche. — L'IDROGENO ANTIMONIATO SbH_3 è molto simile all'idrogeno arseniato e si ottiene per azione dell'idrogeno nascente sopra un composto solubile dell'antimonio. È un gas incoloro, velenoso, che brucia con fiamma bianco-verdognola e fumi bianchi di triossido di antimonio; fornisce, come l'idrogeno arseniato, delle macchie ed uno specchio di antimonio, che si distinguono da quelle di arsenico per la loro insolubilità nell'ipoclorito sodico.

Tra i composti alogenici sono principali il TRICLORURO D'ANTIMONIO $SbCl_3$ e il PENTACLORURO $SbCl_5$. Il primo si ottiene sciogliendo il trisolfuro Sb_2S_3 in acido cloridrico:

$$Sb_2S_3 + 6HCl = 3H_2S + 2SbCl_3$$

ed è una massa cristallina, deliquescente, butirrosa, donde il nome tecnico di *burro d'antimonio*. Si scioglie nell'acido cloridrico, mentre l'acqua lo decompone in una miscela di diversi ossicloruri insolubili e bianchi, tra cui l'ossicloruro $SbOCl$:

$$SbCl_3 + H_2O \rightleftarrows SbOCl + 2HCl$$

La miscela di questi ossicloruri prende il nome di *polvere angelica* o *polvere d'Algarotto*, dal nome dello scopritore Vittorio Algarotto di Verona. Il tricloruro di antimonio è adoperato in tintoria e per la bronzatura del ferro, ad es. delle canne da fucile.

Il pentacloruro d'antimonio $SbCl_5$ si forma per azione del cloro sul tricloruro e costituisce un liquido gialliccio, fumante all'aria, che vien decomposto dall'acqua in acido antimonico e acido cloridrico. Viene impiegato nelle sintesi organiche.

Composti ossigenati. — Nei composti con l'ossigeno l'antimonio ha di già comportamento metallico. Infatti il TRIOSSIDO

D'ANTIMONIO Sb_2O_3 è capace di formare dei sali per combinazione con le basi o con gli acidi, e funziona quindi contemporaneamente da anidride e da ossido. Questo composto, noto pure con il nome di *fiori d'antimonio* (datogli da Valentino Basilio) o di *anidride antimoniosa*, si ottiene bruciando l'antimonio e il trisolfuro nell'aria o anche ossidando l'antimonio con acido nitrico diluito. Gli si dà pure la formula doppia Sb_4O_6. Forma una polvere cristallina, bianco-giallognola, insolubile nell'acqua, solubile in acido cloridrico, tartarico e negli alcali. L'acido corrispondente H_3SbO_3 non ha analogia con l'acido arsenioso H_3AsO_3, e prende il nome di ACIDO ANTIMONIOSO o meglio di *idrato antimonioso* per il suo comportamento basico. Esso perde una molecola d'acqua e si trasforma in ACIDO METANTIMONIOSO $HSbO_2$, il quale si comporta come l'idrato del radicale SbO-, detto *antimonile*, e la sua formola si scrive anche SbO.OH. Può formare dei sali con gli acidi, tra i quali il più importante è il *tartrato di potassio e antimonile* o *tartaro emetico*:

$$K\,(Sb\,O)\,C_4H_4O_6 + 1/2\,H_2O$$

adoperato in medicina e in tintoria come mordente per fissare alcuni colori.

L'ANIDRIDE ANTIMONICA Sb_2O_5 si prepara ossidando l'antimonio con acido nitrico; è una polvere giallo chiara, quasi insolubile nell'acqua. L'acido corrispondente è l'ACIDO ANTIMONICO H_3SbO_4, il quale costituisce una polvere bianca, quasi insolubile in acqua e in acido nitrico, con reazione debolmente acida. Per riscaldamento a 100° perde una molecola d'acqua e si trasforma in ACIDO PIROANTIMONICO:

$$2H_3SbO_4 = H_2O + H_4Sb_2O_7$$

a 175° forma invece l'ACIDO METANTIMONICO:

$$H_3SbO_4 = H_2O + HSbO_3$$

e a 275° dà origine ad anidride antimonica. Tra i sali dell'acido piroantimonico è importante il piroantimoniato bipotassico $K_2H_2Sb_2O_7$, adoperato nell'analisi qualitativa per riconoscere i sali di sodio, formando con questi il piroantimoniato bisodico, cristallino, insolubile in acqua fredda.

Combinazioni solforate. — Il TRISOLFURO D'ANTIMONIO Sb_2S_3 si trova in natura in masse aghiformi, raggiate, dal color grigio-scuro, con lucentezza metallica e vien detto allora *stibina*. Allo stato amorfo, ottenuto ad es. trattando un sale di antimonio con acido solfidrico:

$$2\ Sb\ Cl_3 + 3\ H_2\ S = Sb_2\ S_3 + 6\ H\ Cl$$

ha colore rosso aranciato. È solubile in acido cloridrico conc. e caldo, nei solfuri alcalini ed ha comportamento da solfoanidride. Il solfuro d'antimonio detona quando si scalda in presenza di un ossidante: permanganato o clorato di potassio; entra quindi nella fabbricazione dei fuochi artificiali, di alcuni esplosivi, ecc. Facendo bollire il trisolfuro d'antimonio con una soluzione acquosa di carbonato sodico, si ottiene una polvere rossa vellutata, inodora e insipida, che prende il nome di *kermes*, ed è una miscela di trisolfuro di antimonio amorfo, ossido d'antimonio e metantimonito sodico, la quale viene adoperata in medicina e come sostanza colorante.

Il PENTASOLFURO D'ANTIMONIO o *zolfo dorato d'antimonio* $Sb_2\ S_5$ si ottiene trattando con acido cloridrico o solforico diluito una soluzione di solfoantimoniato sodico $Na_3\ Sb\ S_4$, detto *sale di Schlippe* ottenuto sciogliendo il trisolfuro d'antimonio nel polisolfuro di sodio:

$$2\ Na_3\ Sb\ S_4 + 6HCl = Sb_2\ S_5 + 6\ Na\ Cl + 3\ H_2\ S$$

Si presenta come una polvere finissima, di color ranciato scuro, insolubile nell'acqua, solubile in acido cloridrico conc. e nei solfuri alcalini; anche essa si comporta come una solfoanidride. Si adopera per vulcanizzare e colorare in rosso il caucciù e per preparare i fiammiferi.

CAPITOLO VIII.

Boro.

Simbolo: B. Peso atomico: 11.

Il boro occupa un posto isolato fra i metalloidi; pur avendo spiccate analogie con il silicio, si avvicina ai metalli terrosi. In natura esiste soltanto allo stato di combinazione, come *acido borico*, come *borace* o tetraborato sodico, come *borocalcite* o borato

di calcio, ecc. È comune nei terreni vulcanici e lo si trova nelle ceneri di un gran numero di piante. Scoperto contemporaneamente da Davy e da Gay-Lussac e Thénard (1807), si ottiene riducendo a caldo l'anidride borica con potassio o magnesio o con alluminio:

$$\underset{\text{anidride borica}}{B_2 O_3} + \underset{\text{magnesio}}{3 Mg} = 2 B + \underset{\text{ossido di magnesio}}{3 Mg O}$$

Esiste in due modificazioni allotropiche: *boro amorfo* e *cristallino* o *adamantino*. Il boro amorfo è una polvere bruna, che brucia a 700° con fiamma verde; il boro cristallino si presenta in cristalli lucenti, simili al diamante per rifrangenza, durezza e resistenza al calore ed agli agenti chimici. Funziona da trivalente.

Fra i principali composti del boro ricordiamo: l'IDRURO DI BORO $B H_3$, il FLUORURO $B F_3$ e l'ANIDRIDE BORICA $B_2 O_3$, la quale si prepara arroventando l'acido borico:

$$\underset{\text{acido borico}}{2H_3 B O_3} = 3 H_2 O + B_2 O_3$$

Costituisce una massa vetrosa, dura, incolora, capace di sciogliere a caldo parecchi ossidi e sali metallici, assumendo delle colorazioni caratteristiche per ciascun metallo; così con i sali di cobalto si ha colorazione bleu, con i sali di cromo colorazione verde, ecc.

L'ACIDO BORICO $H_3 B O_3$ si riscontra allo stato libero nei crateri vulcanici, in efflorescenze splendenti, bianche o giallastre, sulle sponde dei *lagoni* in Toscana, specialmente nei dintorni di Sasso; dal nome della località deriva la denominazione di *sassolino* data all'acido borico come minerale. Nelle maremme toscane, e specialmente nei dintorni di Larderello, escono dal terreno dei continui getti di vapor acqueo e di gas (N, $C O_2$, $H_2 S$, ecc.) chiamati *soffioni* o *fumarole*, che contengono una piccola quantità di acido borico. Questi vapori si condensano in vasche d'acqua fredda dette *lagoni*; concentrando la soluzione acquosa si separa l'acido borico cristallizzato, che si raffina con ripetute cristallizzazioni. Allo stato puro si può ottenere trattando una soluzione satura e bollente di borace con acido cloridrico:

$$\underset{\text{borace}}{Na_2 B_4 O_7} + 2HCl + 5H_2 O = 4H_3 B O_3 + 2 Na Cl$$

Forma piccole scaglie bianche, lucenti, solubili nell'acqua: a freddo si scioglie nella proporzione del 4 °/₀, a caldo in quella del 33 °/₀. La soluzione acquosa ha reazione debolmente acida; una cartina imbevuta di tintura di curcuma, immersa nella soluzione borica e fatta essiccare si colora in rosso bruno. La soluzione alcoolica brucia con fiamma verdastra.

Riscaldato a 80°-100° l'acido borico perde una molecola di acqua e forma l'ACIDO METABORICO $H\ B\ O_2$; a 160° C. dà invece l'ACIDO TETRABORICO $H_2\ B_4\ O_7$:

$$4\ H_3\ B\ O_3 = 5\ H_2\ O + H_2\ B_4\ O_7$$

Tanto l'acido metaborico che il tetraborico sciolti nell'acqua rigenerano l'acido borico normale. I principali sali di questi acidi sono i tetraborati, fra cui il tetraborato di sodio o *borace*.

Per riscaldamento al rosso dell'acido borico si ottiene l'anidride borica. L'acido borico è un blando antisettico e lo si adopera quindi in medicina e per conservare le derrate alimentari; serve anche per la fabbricazione di alcuni vetri speciali.

Degli altri composti del boro ricordiamo ancora l'ACIDO PERBORICO HBO_3 noto soltanto allo stato di sali, adoperati come ossidanti; l'AZOTURO DI BORO BN che si ottiene riscaldando il boro amorfo in una corrente di azoto e forma una polvere bianca decomposta a 200° C. dal vapor acqueo o dalla potassa con sviluppo di ammoniaca:

$$BN + 2\ H_2\ O = H\ BO_2 + NH_3$$

È pure noto un SOLFURO DI BORO $B_2\ S_3$ ottenuto per sintesi diretta degli elementi e decomposto dall'acqua con sviluppo di acido solfidrico.

CAPITOLO IX.

Gruppo del carbonio.

Comprende tre elementi tetravalenti: il *carbonio*, il *silicio* e il *germanio*, i quali hanno comportamento chimico da vero metalloide. Ci occuperemo soltanto dei due primi per la loro maggiore importanza.

I.

Carbonio.

Simbolo: C. Peso atomico: 12,05.

Il carbonio, molto diffuso in natura sia libero che combinato, è il componente ordinario delle sostanze organiche animali e vegetali e si presenta in tre forme allotropiche, che sono: il *diamante,* la *grafite* ed il *carbonio amorfo* o *carbone.*

Il DIAMANTE è carbonio molto puro, cristallizzato in rombododecaedri o in ottaedri monometrici; costituisce per alcuni suoi caratteri e specialmente per l'elevato potere rifrangente della luce, per la trasparenza e la durezza, una delle gemme più pregiate. Si hanno in natura tre varietà di diamante:

1) il *diamante propriamente detto:* cristalli incolori o colorati, limpidi, della densità di 3,444-3,550;

2) il *boort* o *diamante concrezionato*: piccole concrezioni sferoidali grigio scure, con lucentezza vetrosa, la cui densità è compresa tra 3,498 e 3,55;

3) il *carbonado* o *diamante nero*, anch'esso in concrezioni sferoidali, ma colorate in nero e con superficie scabra, raramente lucida; la sua densità è di 3,151-3,344. Viene adoperato per tagliare il vetro e per le perforatrici di roccie molto dure.

Il carbonio in queste tre varietà è intaccato a temperatura elevatissima dai carbonati alcalini; scaldato nell'ossigeno puro brucia a temperature comprese fra 710° e 875° C., svolgendo anidride carbonica.

La GRAFITE o *piombaggine* si presenta in masse schistose, dal color grigio-nero con lucentezza metallica, untuose al tatto e molli talmente da lasciar traccia sulla carta; volatilizza ad altissima temperatura senza fondersi e conduce bene il calore e l'elettricità. Si distingue da ogni altra varietà di carbonio mercè la reazione del Brodie (1860): riscaldata con acido nitrico fumante e clorato potassico, la grafite si trasforma in *acido grafitico*, corpo cristallino, dal color verde o giallo. Il suo peso specifico oscilla intorno a 2,1-2,25; scaldata in presenza di ossigeno brucia, producendo anidride carbonica e abbandonando un residuo di cenere silicea (2-5 %), La grafite si prepara artificialmente col processo Acheson, riscaldando in un forno elettrico del coke di petrolio,

misto a pece ed a silice od ossido di ferro, i quali ultimi agiscono da catalizzatori e favoriscono quindi la trasformazione del carbonio amorfo in grafite. Questa modificazione del carbonio viene impiegata nella fabbricazione delle matite, di carboni per lampade elettriche, di crogiuoli resistenti a temperature elevate e adoperati per la fusione dei metalli; trova applicazioni anche come lubrificante e come colore nero.

Quando si riscaldano a temperatura elevata le sostanze organiche, i loro elementi si uniscono all'ossigeno dell'aria e formano diversi composti che si eliminano allo stato gasoso; anche il carbonio stesso, se l'aria arriva liberamente, si trasforma in un gas, l'anidride carbonica. Se però il riscaldamento si effettua in presenza di una piccola quantità di aria o questa è totalmente esclusa, la maggior parte del carbonio non brucia ma passa allo stato di CARBONIO AMORFO, il quale allo stato impuro, mescolato con combinazioni idrogenate e con sostanze minerali forma il comune *carbone*. Conosciamo parecchie varietà di carbone, fra cui:

1) *Carbone di legno*, ottenuto bruciando il legno in un ambiente limitato d'aria o distillandolo entro delle storte al riparo dall'aria.

2) *Nero fumo* o *nero di lampada*, preparato per combustione incompleta di sostanze organiche molto ricche di carbonio, ad es.: resine, oli grassi, oli di catrame, ecc.; è un carbone leggero, untuoso al tatto, che si bagna difficilmente con acqua. Lo si adopera per il suo color nero come colorante per lucidi da scarpe, inchiostro da stampa, ecc.

3) *Carboni fossili:* antracite, litantrace, lignite e torba; sono prodotti per lenta carbonizzazione, avvenuta nell'interno della terra, di piante delle antiche ère geologiche. L'antracite è il più ricco in carbonio contenendone anche il 98 °/₀, la torba, di origine più recente, ne contiene in media il 50 °/₀. Sono adoperati come combustibili e il litantrace nella fabbricazione del gas illuminante.

4) *Carbone metallico,* buon conduttore del calore e dell'elettricità. Sono varietà il *coke,* carbone duro, spugnoso, adoperato come combustibile e il *carbone di storta,* carbone duro, compatto, che si ottengono nella distillazione secca del litantrace.

5) *Carbone animale,* ottenuto decomponendo con il calore parecchie sostanze organiche animali, come il sangue (carbone di sangue), le ossa (nero d'ossa), ecc.

Il carbonio amorfo, tanto più se preparato di recente, ha un notevole potere assorbente verso i gaz e i vapori; ad es. un volume di carbone di legna assorbe a 0° e a 760 mm. di pressione, circa 170 vol. di ammoniaca, 55 vol. di idrogeno, ecc. Agisce pure, specialmente quello animale, come ottimo decolorante e viene perciò adoperato per decolorare i liquidi zuccherini (Figuier, 1870), gli oli, ecc.

L'elemento carbonio volatizza nell'arco voltaico (3500° C.) e per raffreddamento il suo vapore si condensa sotto la forma di grafite. Non si scioglie nei comuni solventi; il ferro e altri metalli allo stato liquido sono capaci di sciogliere alquanto e lo lasciano separare in parte come grafite nella solidificazione. A temperatura ordinaria si combina esclusivamente con il fluoro; con gli altri elementi la combinazione si effettua solo a temperatura più o meno elevata. Brucia nell'aria e a seconda della quantità di ossigeno presente, forma ossido di carbonio CO e anidride carbonica CO_2, sempre con sviluppo di una notevole quantità di calore (*):

$$C + O = CO + 26100 \text{ calorie}$$
$$C + O_2 = CO_2 + 94300 \text{ calorie}$$

È un riduttore energico in ispecie ad alta temperatura, e perciò viene utilizzato nella metallurgia per ottenere i metalli dai loro ossidi; così scaldando ossido di rame con carbone si mette in libertà il rame metallico:

$$\underset{\text{ossido di rame}}{2\,CuO} + C = \underset{\text{anidride carbonica}}{CO_2} + \underset{\text{rame}}{2\,Cu}$$

(*) Se si conduce un sistema chimico per due vie differenti allo stesso risultato finale, si osserva sempre lo sviluppo o l'assorbimento complessivo di una egual quantità di calore. Questo principio generale è stato espresso nel 1840 da Hess, con il nome di *legge delle somme di calore costanti*, la quale si enuncia così: *l'effetto termico complessivo che accompagna la trasformazione di un sistema chimico è indipendente dagli stati intermedî per cui passa il sistema*. Infatti nella formazione dell'anidride carbonica per combustione completa del carbonio si sviluppano, come sopra è detto, 94300 calorie; ma l'anidride carbonica può essere ottenuta anche trasformando dapprima il carbonio in ossido di carbonio e poscia questo in anidride carbonica per ulteriore ossidazione: $CO + O = CO_2$. In questo caso si sviluppano nella formazione dell'ossido di carbonio 26100 calorie e nella ossidazione ulteriore dell'ossido di carbonio altre 68200 calorie e cioè un totale di 94300 calorie; l'effetto termico complessivo è quindi identico.

Combinazioni del carbonio. — Abbiamo detto a pag. 67, che le combinazioni del carbonio con gli altri elementi formano le *sostanze organiche,* il cui studio verrà fatto più tardi. Ci occuperemo per ora soltanto delle combinazioni con l'ossigeno e con lo zolfo.

Il carbonio forma parecchi composti con l'ossigeno, tra cui il *sottoossido di carbonio* $C_3 O_2$ di Diels e Wolf (1906), l'*ossido di carbonio* CO e l'*anidride carbonica* CO_2.

L'ossido di carbonio CO si trova allo stato libero nei gas vulcanici, nel gas illuminante, ecc. e si produce ogni qualvolta si brucia del carbone in una quantità limitata di aria o quando l'anidride carbonica è posta a contatto con carbone rovente, il quale esercita la sua azione riduttrice:

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2\,CO$$

Questa seconda reazione è riversibile fra 400° e 700° C; alla temperatura di 1000° C. si forma esclusivamente l'ossido di carbonio. Si produce ossido di carbonio anche per azione del vapor acqueo sul carbone rovente:

$$C + H_2 O = CO + H_2$$

ma contemporaneamente si origina pure anidride carbonica:

$$CO + H_2 O = CO_2 + H_2$$

la miscela di idrogeno, ossido di carbonio e anidride carbonica costituisce il *gas d'acqua* e viene adoperata per produrre forza motrice e come sorgente di calore.

Ossido di carbonio si ottiene ancora per azione di acido solforico conc. (che toglie una molecola di acqua) sopra acido ossalico:

$$\underset{\text{acido ossalico}}{C_2 H_2 O_4} = H_2 O + CO + CO_2$$

l'anidride carbonica si allontana facendo gorgogliare i gas attraverso una soluzione di soda caustica.

È un gas incoloro, inodoro, che non mantiene la combustione e brucia con fiamma azzurra; la sua densità relativa all'aria è 0,9672. Alla pressione di 300 atmosfere e a -29° C. diventa liquido e solidifica a -212°. Possiede un elevato potere riduttore, così riduce l'ossido di ferro in ferro metallico:

$$\underset{\text{ossido di ferro}}{Fe_2O_3} + 3\,CO = 3\,CO_2 + 2\,Fe$$

Riduce pure il cloruro di palladio liberando il metallo allo stato di polvere finissima nera; questa sensibilissima reazione viene adoperata per la ricerca di traccie di ossido di carbonio. È un gas molto velenoso (un litro di CO diluito in 100 m^3 di aria può produrre la morte di un uomo in mezz'ora), poichè tende a scacciare l'ossigeno dell'ossiemoglobina del sangue per formare la carbossiemoglobina, opponendosi così alla funzione vitale del sangue. Si combina con diversi metalli, ad es., col nichel, con il quale forma il *nichelcarbonile* $Ni\,(CO)_4$, scoperto nel 1890 da Mond, Lauger e Quincke.

L'ANIDRIDE CARBONICA CO_2, detta anche impropriamente *acido carbonico,* è un gas conosciuto da molto tempo e molto diffuso in natura allo stato libero e combinato. L'aria atmosferica, quella emessa nella respirazione, i gas vulcanici, contengono tutti dosi variabili di anidride carbonica, la quale esce pure in certe località da fessure naturali del terreno; nota a tutti è la Grotta del cane a Pozzuoli, presso Napoli, in cui si svolge di continuo un gas contenente il 61-71 % di anidride carbonica. Molte acque naturali contengono disciolto questo gas, come l'acqua di Vichy.

Si produce nella combustione completa del carbonio e quindi delle sostanze organiche, nella fermentazione, in ispecie, di liquidi zuccherini. Si prepara anidride carbonica, trattando i carbonati con un acido minerale diluito:

$$\underset{\text{carbonato di calcio}}{Ca\,CO_3} + 2H\,Cl = \underset{\text{cloruro di calcio}}{Ca\,Cl_2} + H_2O + CO_2$$

oppure riscaldando fortemente un carbonato metallico, (esclusi quelli alcalini):

$$Ca\,CO_3 \rightleftarrows CO_2 + Ca\,O \;\ldots\; (I)$$

L'anidride carbonica è un gas incoloro. di odore e sapore acidulo, che a 0° e 36 atmosfere diventa liquido e a -79° passa allo stato solido. La sua densità relativa all'aria è 1,529, onde si può travasarlo da un recipiente in un altro, come se fosse un liquido. È alquanto solubile nell'acqua, di cui un litro a 0°

e alla pressione ordinaria ne assorbe litri 1,79; segue esattamente la legge di Henry (*).

L'anidride carbonica non brucia e non mantiene la respirazione. È decomposta dalla clorofilla delle piante, sotto l'azione dei raggi luminosi, e trasformata per combinazione con altri elementi in sostanze organiche complesse. Si combina direttamente con gli ossidi e gli idrati metallici trasformandoli nei corrispondenti carbonati. La reazione (I) sopracitata é quindi riversibile: col crescere della temperatura la reazione procede da sinistra verso destra e nel senso inverso se la temperatura diminuisce.

L'anidride carbonica riceve molte applicazioni; allo stato gasoso viene usata per separare la calce dai succhi zuccherini defecati, per preparare i bicarbonati e la soda Solvay; allo stato liquido serve per ottenere bibite effervescenti (gasose, vini spumanti, ecc.), per produrre forti abbassamenti di temperatura e quindi il ghiaccio artificiale, ecc.

La soluzione acquosa dell'anidride carbonica ha reazione leggermente acida, per cui si ritiene che in essa si trovi l'ACIDO CARBONICO H_2CO_3, non ancora noto allo stato libero, poichè, quando vien posto in libertà dai suoi sali, si decompone tosto in acqua e nella sua anidride. È un acido poco energico, bibasico e forma quindi due serie di sali, ad es. il carbonato di sodio Na_2CO_3 e il bicarbonato sodico $NaHCO_3$. Sono molto diffusi in natura il carbonato di calcio (calcare, marmo, creta), di magnesio (magnesite), di ferro (siderite) ecc.

Si conosce pure, non allo stato libero, ma solo allo stato di sali l'ACIDO PERCARBONICO HCO_3, i cui sali si ottengono per elettrolisi dei carbonati alcalini e sono energici ossidanti. Degno di menzione è il CLORURO DI CARBONILE o *fosgene* od *ossicloruro di carbonio* $COCl_2$, che si ottiene scaldando sopra spugna di platino una miscela di ossido di carbonio e di cloro; è un liquido incoloro, bollente a 8°, d'odore soffocante, velenoso, che viene im-

---

(*) L'assorbimento dei gas nei liquidi è regolato dalla *legge di Henry*, secondo la quale *la quantità in peso di gas assorbito da una data quantità di liquido, per uno stesso gas e uno stesso liquido e per una data temperatura, è proporzionale alla pressione a cui il gas è sottoposto*. E poichè il volume di un gas è inversamente proporzionale alla pressione, una data quantità di liquido assorbe sempre lo stesso volume del gas, qualunque sia la pressione.

piegato nella preparazione di molti composti organici, specialmente dei colori d'anilina.

Il carbonio si combina direttamente con lo zolfo, formando il SOLFURO DI CARBONIO $C\ S_2$, il quale si ottiene conducendo dei vapori di zolfo su carbone rovente:

$$C + S_2 = CS_2\ (-5{,}3\ Kj)$$

e condensando in un refrigerante i vapori di solfuro di carbonio. Costituisce un liquido, che, quando è puro, è quasi incoloro, di odore speciale, più pesante dell'acqua ($\delta = 1{,}266$ a 17° C.), che bolle a 46°; con il tempo diventa giallastro e prende un odore sgradevole. Si accende facilmente e brucia con fiamma azzurrognola trasformandosi in anidride carbonica e in anidride solforosa. Scioglie il iodo con colorazione violetta, lo zolfo, il fosforo, i grassi, molte resine, ecc. I suoi vapori sono assai velenosi. Viene adoperato per l'estrazione dei grassi, delle essenze, per vulcanizzare il caucciù. È un energico insetticida ed è talvolta impiegato come antifilosserico.

Il solfuro di carbonio funziona da solfoanidride, si combina quindi con i solfuri alcalini, formando i sali corrispondenti dell'ACIDO TIOCARBONICO o *solfocarbonico* $H_2\ CS_3$, analogo all'acido carbonico. Così da solfuro potassico risulta il solfocarbonato potassico:

$$K_2\ S + CS_2 = K_2\ CS_3$$

il quale venne proposto nel 1874 dal Dumas per combattere la filossera, perchè già a 30° si decompone, secondo l'equazione inversa alla precedente, mettendo in libertà solfuro di carbonio.

La combustione. — Le reazioni chimiche esotermiche avvengono talvolta con uno sviluppo di calore così abbondante che le sostanze partecipanti alla reazione diventano incandescenti ed emanano luce e calore; si dice allora che avviene una *combustione.* Tale è ad es. l'ossidazione degli elementi che si produce rapidamente e a temperatura elevata, non quella che avviene lentamente o alla temperatura ordinaria, come l'irruginirsi del ferro, la carbonizzazione delle sostanze organiche nel terreno, ecc. poichè in questo caso il calore sviluppato si disperde nell'ambiente man mano che si produce e non si può quasi percepire. Le combustioni possono avvenire anche in assenza di ossigeno,

così il fosforo brucia nel cloro con viva fiamma. Si suole dar il nome di *comburente* al gas nel quale avviene la combustione e di *combustibile* alla sostanza che brucia; ma tali definizioni sono relative e l'essere combustibile o comburente dipende dalla quantità delle sostanze che partecipano al fenomeno. Così l'idrogeno brucia in un ambiente di ossigeno, ma se si fa arrivare in piccol getto questo gas in un ambiente di idrogeno, è l'ossigeno che brucia e funziona da combustibile.

Molte combustioni sono accompagnate da una *fiamma*, cioè da una colonna di gas incandescenti. Tutte le sostanze che non sono volatili sotto l'azione del calore o danno prodotti gasosi non combustibili bruciano senza fiamma, ad es. il carbone di legna, il magnesio, ecc.; mentre molte sostanze organiche, quali il legno, i grassi, la cera, ecc. non sono per se stesse volatili, ma sotto l'influenza del calore si decompongono in gas combustibili e quindi bruciano con fiamma. La fiamma è luminosa quando i composti del carbonio, non trovando a sufficienza ossigeno per trasformarsi totalmente in anidride carbonica, si decompongono liberando delle particelle di carbone, che diventano incandescenti e quindi emanano luce. In tal caso, poichè il carbonio ha proprietà riducenti, anche la fiamma è riducente e non è molto calorifica. Invece introducendo nell'interno della fiamma dell'aria e quindi dell'ossigeno, le particelle di carbonio bruciano totalmente e se l'ossigeno è in eccesso la fiamma è oscura, molto calorifica e ha potere ossidante.

Figura 22. — Le parti di una fiamma.

Una fiamma comune, come quella di una candela (vedi fig. 22) consta sempre di tre zone: una centrale *a a'*, di colore oscuro, nella quale si trovano particelle di carbonio libere, che non bruciano, e la temperatura è quindi bassa; segue una zona centrale, *f e g*, luminosa, contenente delle particelle di carbonio incandescenti, che non bruciano completamente perchè non vi penetra una sufficiente quantità di ossigeno. La terza zona *b c d* è sottile, oscura, azzurrognola, molto calda per il calore che si svolge nell'ossidazione totale delle particelle di carbonio. A causa della composizione la zona media è dotata di potere ri-

ducente e la zona esterna funziona da ossidante. Nelle lampade a gas illuminante di Bunsen, adoperate nei laboratori chimici e nell'industria (piccoli forni, cucine a gas, becchi per l'illuminazione a incandescenza Auer) si ottiene una fiamma interamente non luminosa e quindi molto calda introducendo nel gas stesso una certa quantità di aria, la quale penetra nella lampada mediante uno o più fori aperti sul basso.

Per ottenere il massimo rendimento del combustibile si deve bruciarlo con la quantità di aria necessaria; teoricamente occorrono 923 l. di aria per ogni kg. di carbone, nella pratica da 10 a 11 metri cubi. Se l'aria è in quantità insufficiente la combustione è incompleta e molto carbone sfugge inalterato sotto forma di minute particelle (fuliggine); se l'aria è in grande eccesso una parte del calore sviluppato nella combustione serve al riscaldamento dell'aria eccedente ed è quindi perduto.

Si chiama potere calorifico di un combustibile il numero di grandi calorie (una grande caloria vale 1000 piccole calorie, v. a pag. 58) sviluppate nella combustione completa di un kg. del combustibile stesso. Diamo il potere calorifico medio di alcuni combustibili principali:

Idrogeno	**34.200**	**Coke**	**7.100**
Gas illuminante	**12.000**	**Alcool**	**6.900**
Acetilene	**11.100**	**Lignite**	**5.500**
Petrolio	**10.800**	**Torba**	**3.200**
Carbone di legna	**8.100**	**Legno**	**3.000**
Litantrace	**8.000**	**Gas povero (*)**	**1.050**

Il potere calorifico è determinato con speciali apparecchi chiamati *calorimetri*, i quali vengono studiati nella Fisica.

II.

Silicio.

Simbolo: Si. Peso atomico: 28,3.

Non esiste libero in natura, ma vi abbonda allo stato di combinazione nel quarzo, nell'opale e in altri minerali, ecc., e

---

(*) Il *gas povero* è un combustibile gasoso ottenuto facendo passare una corrente d'aria attraverso ad una colonna di carbone incandescente; risulta formato principalmente da ossido di carbonio, mescolato con piccole quantità di azoto e di anidride carbonica.

lo si può considerare come il principale costituente delle roccie; è pure un componente ordinario delle piante e degli animali. Si prepara per riduzione del suo ossido con carbone o con sodio o alluminio e si presenta in cristalli grigio neri, brillanti, assai duri, buoni conduttori dell'elettricità e assai difficili a bruciare, oppure come polvere bruno verdastra, amorfa, non conduttrice dell'elettricità, che brucia facilmente trasformandosi in anidride silicica. Si adopera per la fabbricazione di alcuni acciai speciali.

Tra i composti del silicio annoveriamo:

L'IDROGENO SILICIATO $Si\ H_4$ o *silico-metano* che si forma mescolato con idrogeno, sciogliendo nell'acido cloridrico il siliciuro di magnesio; è un gas incoloro, d'odore sgradevole, che si accende spontaneamente all'aria quando contiene dell'*idrogeno siliciato liquido* $Si_2\ H_6$.

Il FLUORURO DI SILICIO $Si\ F_4$ si ottiene scaldando acido fluoridrico con anidride silicica:

$$Si\ O_2 + 4\ H\ F = 2\ H_2\ O + Si\ F_4$$

È un gas incoloro, dall'odore pungente, che fuma fortemente nell'aria e si scompone con acqua in acido silicico gelatinoso $H_4\ Si\ O_4$ e in ACIDO FLUOSILICICO $H_2\ Si\ F_6$ secondo l'equazione:

$$3\ Si\ F_4 + 4\ H_2\ O = H_4\ Si\ O_4 + 2\ H_2\ Si\ F_6$$

L'acido fluosilicico, che resta sciolto nell'acqua, si comporta come un idracido; viene adoperato per conservare i legnami.

L'ANIDRIDE SILICICA o *silice* $Si\ O_2$ costituisce il minerale quarzo ed entra nella composizione di molte roccie, come il granito, il gneis, ecc. Si ottiene arroventando l'acido silicico e si presenta allora come polvere bianca. Fonde a temperature elevatissime; quando è rammollita si può foggiarla con facilità in apparecchi diversi per laboratori chimici (vetro di quarzo) che resistono agli sbalzi repentini di temperatura per il piccolo loro coefficiente di dilatazione.

L'anidride silicica non si scioglie nell'acqua e negli acidi, eccetto il fluoridrico; è solubile a caldo nella soda caustica e, per fusione con idrati o carbonati alcalini si trasforma in una massa vetrosa, solubile nell'acqua, costituita da silicati alcalini *(vetro solubile)*. Trattando questi silicati ad es. il silicato di sodio $Na_4\ Si\ O_4$, con acido cloridrico:

$$Na_4\,Si\,O_4 + 4\,H\,Cl = 4\,Na\,Cl + H_4\,Si\,O_4$$

si separa l'ACIDO ORTOSILICICO $H_4\,Si\,O_4$ come massa gelatinosa, che asciugata all'aria, perde una molecola d'acqua e dà ACIDO METASILICICO $H_2\,Si\,O_3$, il quale per arroventamento si trasforma in anidride silicica. Se l'acido cloridrico è adoperato in eccesso, l'acido ortosilicico gelatinoso non si separa, ma rimane disciolto assieme al cloruro di sodio e si ottiene una *sospensione colloidale* di acido ortosilicico (*).

Per idratazione dell'anidride silicica con un numero vario di molecole di acqua si ottengono numerosi ACIDI POLISILICICI, corrispondenti alla formola generale $m\,H_4\,Si\,O_4 - n\,H_2\,O$,

---

(*) Se nella dissoluzione di una sostanza solida in un liquido le molecole della sostanza si riuniscono in particelle di dimensioni tali da essere visibili, non si ottiene una soluzione limpida se non per riposo, cioè solo quando le particelle si sono portate per il loro peso sul fondo del recipiente. Se le particelle sono molto fini il deposito è così lento, che per molto tempo la soluzione si mantiene torbida, opalescente. Fra le soluzioni tipiche in cui le molecole della sostanza solida sono interamente libere e quindi invisibili, e queste soluzioni imperfette si debbono porre le *sospensioni colloidali*, chiamate anche comunemente *soluzioni colloidali*.

Nel 1862 il Graham versando una soluzione di cloruro di sodio in un dializzatore, cioè in un vaso chiuso in basso da una membrana porosa, ad es. da un foglio di pergamena e tenuto immerso in un secondo recipiente che contiene dell'acqua, osservava che il cloruro di sodio si diffondeva nel secondo vaso passando attraverso alla membrana. Sostituendo alla soluzione di cloruro di sodio una soluzione di gelatina, non osservava in un tempo sufficientemente breve alcuna diffusione. Basandosi su questa differenza si possono, come fece il Graham, chiamare sostanze *cristalloidi* quelle che si diffondono rapidamente attraverso alle membrane porose e si depongono, per evaporazione del solvente, allo stato cristallino e *colloidi* quelle che si diffondono solo molto lentamente e si separano dal solvente allo stato amorfo. La velocità di diffusione è quindi grande nei cristalloidi e minima nei colloidi.

Le sospensioni delle sostanze colloidali nei solventi, chiamate anche semplicemente *sole* e *idrosole* se il solvente è acqua, si presentano torbide, si possono filtrare senza abbandonare un residuo solido e anche al microscopio appaiono omogenee. Per riscaldamento o per aggiunta di un elettrolito, ad es. un acido, la sostanza colloide si separa allo stato gelatinoso e la si chiama allora *gel* o *idrogel* se ottenuta da una idrosola.

Le soluzioni colloidali vanno considerate come delle sospensioni meccaniche, omogenee di sostanze solide finamente suddivise in particelle più grosse delle molecole. Esse sono generalmente cariche di elettricità negativa. Si ottengono idrosole dei metalli, secondo Bredig e Billitzer, facendo scoccare sott'acqua o in liquidi indifferenti, un arco voltaico fra punte del metallo prescelto, il quale si riduce al catodo in polvere finissima, che passa nel liquido allo stato colloidale.

Le soluzioni colloidali dei metalli funzionano in generale da catalizzatori e si chiamano *fermenti inorganici* perchè provocano delle trasformazioni analoghe a quelle prodotte dai fermenti organici. Le sostanze velenose per questi fermenti organici ritardano o distruggono l'azione catalitica delle idrosole metalliche.

che si possono cioè far derivare per eliminazione di una o più molecole di acqua da una o più molecole di acido ortosilicico, come ad es. l'acido metasilicico $H_2 Si O_3$, l'acido disilicico $H_6 Si_2 O_7$, ecc. Tutti questi acidi polisilicici si conoscono soltanto allo stato di sali, da cui, per trattamento con un acido, si ottiene sempre acido ortosilicico.

Il CARBURO DI SILICIO o *siliciuro di carbonio* o *carborundum* Si C, scoperto dall'Acheson, si prepara scaldando in forni elettrici a 2000° una miscela di coke in polvere, sabbia silicea e cloruro sodico, il quale fa da fondente. Si presenta in masse cristalline, con riflessi azzurro-verdastri, di gran durezza e viene adoperato come materiale refrattario, come smeriglio, ecc.

METALLI

CAPITOLO X.

Generalità.

Definizioni. — Abbiamo detto a suo tempo (vedi a pag. 63) che non è possibile una netta separazione tra i metalloidi e i metalli; entro certi limiti un carattere differenziale tra i due gruppi di elementi risiede nel diverso comportamento alla corrente elettrica della soluzione di un loro sale (*); il metallo funziona sempre da catione e si porta al polo negativo, mentre il metalloide funziona da anione e si separa al polo positivo.

I metalli, eccetto il mercurio, sono tutti solidi alla temperatura ordinaria; il loro peso specifico cresce con il crescere del peso atomico e varia da 0,59 a 22,5. I metalli che hanno un peso specifico inferiore a 5 si dicono *leggeri*, gli altri *pesanti*. Quasi tutti sono duttili e malleabili; conducono la corrente elettrica senza alterarsi e senza trasporto contemporaneo di materia *(conduttori di prima classe)*. Possono essere *magnetici*, come il ferro, il nichel, il manganese, il cromo, ecc. o *amagnetici*, come il bismuto, lo zinco, l'oro, il rame, ecc., cioè venir attirati o no dalla calamita. Tutti i metalli formano delle *leghe*, cioè delle miscele in cui l'unione fra metallo e metallo è assai intima, tanto che non è possibile separare meccanicamente i componenti; esse debbono considerarsi come *soluzioni solide* (**), poichè alle leghe si possono in certo qual modo applicare parecchie leggi che regolano le comuni soluzioni dei sali. Le leghe in ge-

---

(*) Vanno esclusi i sali che danno origine a *ioni complessi* formati dalla riunione di più ioni semplici ordinari. Così il permanganato di potassio $KMnO_4$ in soluzione è dissociato in un catione di potassio e in un anione MnO_4 secondo l'equazione: $KMnO_4 = \overset{+}{K} + \overset{-}{MnO_4}$ e il manganese entra in questo caso in un ione negativo.

(**) I solidi possono costituire associandosi delle miscele omogenee in cui è possibile riconoscere qualcuno dei caratteri fondamentali delle soluzioni: miscibilità in proporzioni variabili sino a che si raggiunge il limite di solubilità, capacità di diffusione, ecc. Tali miscele vengono chiamate *soluzioni solide*.

nerale fondono a temperatura inferiore a quella dei componenti, così la lega formata da 8 p. di piombo, 15 p. di bismuto, 4 p. di stagno e 6 p. di cadmio fonde a 68°, mentre i componenti fondono a temperature rispettivamente di 327°, 269°, 232° e 321°. Le leghe dei metalli col mercurio prendono il nome di *amalgame*.

Metallurgia. — Con il nome di *metallurgia* si intende quel complesso di trattamenti che conducono ad isolare il metallo dalle sue combinazioni esistenti in natura come minerali. Pochi metalli, come l'oro, il platino, si trovano in natura principalmente allo stato libero; la maggior parte vi esiste allo stato di ossidi, di carbonati, di solfuri, di solfati, di silicati, ecc., mescolati con materiali rocciosi estranei, che vengono eliminati con opportuni trattamenti fisici (crivellazione, lisciviazione, ecc.)

Le operazioni metallurgiche variano naturalmente a seconda dei minerali lavorati e del metallo da ottenere. In linea generale i principali processi si possono ridurre alle seguenti operazioni:

I) Dagli ossidi si libera il metallo per riscaldamento in presenza di carbone, il quale, per le sue proprietà riducenti, si combina con l'ossigeno e il metallo si separa allo stato fuso.

II) I carbonati sono dapprima trasformati per riscaldamento negli ossidi corrispondenti, i quali vengono poi ridotti con carbone.

III) I solfuri sono arrostiti in presenza di aria per trasformarli negli ossidi corrispondenti, da cui si libera il metallo come sopra si è detto. Così dalla *calcosina* o solfuro di rame si ottiene l'ossido di rame:

$$Cu\,S + 3\,O = Cu\,O + S\,O_2$$

che per riduzione con carbone fornisce il rame metallico.

IV) Dagli altri sali: cloruri, nitrati, ecc. il metallo è isolato per elettrolisi dei sali fusi o delle loro soluzioni acquose.

Si conoscono altri processi particolari che descriveremo man mano nello studio dei singoli metalli.

Proprietà generali dei composti metallici. — Le combinazioni dei metalli con gli elementi metalloidici, cioè gli ossidi, gli idrati e i sali, pur avendo delle proprietà fisiche e chimiche caratteristiche, che li differenziano le une dalle altre, posseggono dei caratteri generali, che noi riassumeremo brevemente.

Gli *ossidi* sono tutti solidi alla temperatura ordinaria, poco o punto conduttori del calore e dell'elettricità. Il loro colore è variabile e dipende talvolta dai metodi con i quali furono ottenuti: così l'ossido mercurico è giallo e rosso, secondo che viene preparato per via umida o per via secca. Molti ossidi sono stabilissimi anche alle temperature più elevate, come quelli di potassio, sodio, calcio, magnesio, alluminio, ecc.; altri, come quelli di oro, argento, mercurio, si decompongono liberando il metallo. Gli ossidi molto ossigenati per riscaldamento conveniente si decompongono in ossigeno e negli ossidi inferiori, come avviene per la pirolusite (vedi a pag. 75). Sono insolubili o pochissimo solubili nell'acqua, salvo quelli dei metalli alcalini (potassio, sodio, ecc.) e alcalino terrosi (calcio, bario e stronzio), di magnesio, di piombo, ecc., i quali formano con l'acqua gli idrati corrispondenti.

Si preparano gli ossidi con i seguenti metodi generali:

1) Per sintesi diretta, riscaldando il metallo in presenza di aria o di ossigeno.

2) Per arrostimento dei solfuri, come fu detto più sopra.

3) Per riscaldamento degli idrati, dei nitrati e dei carbonati. Gli idrati perdono acqua e forniscono l'ossido corrispondente; dall'idrato di rame si ottiene l'ossido:

$$Cu\,(O\,H)_2 = H_2O + Cu\,O$$

I nitrati, salvo quelli dei metalli alcalini (potassio, sodio, ammonio, ecc.), si decompongono nell'ossido corrispondente con sviluppo di ossigeno e di biossido di azoto:

$$Pb\,(NO_3)_2 = Pb\,O + 2NO_2 + O$$

I carbonati, salvo quelli dei metalli alcalini, sviluppano per riscaldamento anidride carbonica e danno l'ossido metallico:

$$Ca\,CO_3 = Ca\,O + CO_2$$

Gli *idrati* metallici posseggono proprietà basiche più o meno spiccate a seconda della natura del metallo e della valenza; con il crescere della valenza, anche per uno stesso metallo, diminuisce la basicità degli idrati sino ad acquistare delle proprietà acide. Gli idrati dei metalli alcalini sono molto solubili nell'acqua, meno quelli dei metalli alcalino terrosi, poco o punto

gli altri. Si preparano per doppia sostituzione fra la soluzione di un sale e un idrato solubile, così da solfato di rame e idrato sodico si ottiene idrato di rame:

$$Cu\,SO_4 + 2Na\,OH = Cu\,(O\,H)_2 + Na_2\,SO_4$$

Gli idrati solubili si ottengono ancora per azione dell'acqua sugli ossidi. Per riscaldamento gli idrati perdono acqua e rigenerano gli ossidi corrispondenti.

I *cloruri* sono tutti solubili nell'acqua, salvo quelli di argento, piombo, il cloruro mercuroso e pochi altri; per riscaldamento volatilizzano senza decomporsi, eccetto quelli di oro, platino che liberano il metallo. Si preparano per azione diretta del cloro su un metallo; da stagno e cloro si ottiene il cloruro stannico:

$$Sn + 2\,Cl_2 = Sn\,Cl_4$$

L'acqua regia, che contiene cloro allo stato libero, scioglie quindi i metalli trasformandoli in cloruri. Si ottengono anche per azione dell'acido cloridrico sui metalli, sopra gli ossidi, gli idrati, i solfuri e i carbonati:

$$\underset{\text{ossido di magnesio}}{Mg\,O} + 2\,H\,Cl = \underset{\text{cloruro di magnesio}}{Mg\,Cl_2} + H_2\,O$$

$$\underset{\text{idrato sodico}}{Na\,O\,H} + H\,Cl = \underset{\text{cloruro sodico}}{Na\,Cl} + H_2\,O$$

$$\underset{\text{solfuro stannoso}}{Sn\,S} + 2\,H\,Cl = \underset{\text{cloruro stannoso}}{Sn\,Cl_2} + H_2\,S$$

$$\underset{\text{carbonato di calcio}}{Ca\,CO_3} + 2\,H\,Cl = \underset{\text{cloruro di calcio}}{Ca\,Cl_2} + H_2\,O + CO_2$$

I cloruri insolubili nell'acqua sono preparati per azione di acido cloridrico o di un cloruro solubile sopra un sale del metallo in essi contenuto, così il cloruro d'argento:

$$\underset{\text{nitrato di argento}}{Ag\,NO_3} + H\,Cl = \underset{\text{cloruro di argento}}{Ag\,Cl} + HNO_3$$

I *solfuri* sono tutti insolubili nell'acqua, salvo quelli dei metalli alcalini; i solfuri dei metalli alcalino terrosi, di magnesio, cromo e alluminio, pur essendo insolubili, sono decomposti dal-

l'acqua. Alcuni si sciolgono facilmente nei solfuri alcalini e si comportano cioè da solfoanidridi; ad es. il solfuro stannico $Sn\ S_2$. Sotto l'azione dell'ossigeno umido molti solfuri si trasformano in solfati basici, così il solfuro di ferro; altri, come il solfuro di calcio, passano allo stato di polisolfuri e poi di tiosolfati. Per riscaldamento in presenza di ossigeno sviluppano anidride solforosa e passano allo stato di ossidi.

Si preparano i solfuri riscaldando i metalli con zolfo o per azione dell'acido solfidrico sugli idrati solubili o sopra le soluzioni dei sali metallici:

$$\underset{\text{cloruro mercurico}}{Hg\ Cl_2} + H_2\ S = \underset{\text{solfuro mercurico}}{Hg\ S} + 2\ HCl$$

Per i solfuri che non funzionano da solfoanidridi e che si sciolgono negli acidi molto deboli si possono far reagire i solfuri alcalini sui sali metallici; così il solfuro di zinco:

$$\underset{\text{cloruro di zinco}}{Zn\ Cl_2} + \underset{\text{solfuro potassico}}{K_2\ S} = \underset{\text{solfuro di zinco}}{Zn\ S} + \underset{\text{cloruro di potassio}}{2\ K\ Cl}$$

Alcuni solfuri si ottengono ancora per riduzione dei corrispondenti solfati, ad es. il solfuro di bario si ottiene riscaldando il solfato di bario con carbone:

$$\underset{\text{solfato di bario}}{Ba\ SO_4} + 4\ C = 4\ C\ O + \underset{\text{solfuro di bario}}{Ba\ S}$$

I *solfati* sono solubili nell'acqua: quelli di piombo e dei metalli alcalino terrosi non si sciolgono nell'acqua o solo in piccola proporzione. Per riscaldamento a temperature elevate, salvo quelli alcalini, si decompongono in ossido, anidride solforosa e solforica; in presenza di carbone si riducono in solfuri. Si preparano per azione di acido solforico sopra il metallo, l'idrato, l'ossido, il solfuro o il carbonato e quelli insolubili o poco solubili per doppia sostituzione fra un sale del metallo e acido solforico o un solfato solubile:

$$\underset{\text{nitrato di piombo}}{Pb\ (NO_3)_2} + H_2\ SO_4 = \underset{\text{solfato di piombo}}{Pb\ SO_4} + 2\ HNO_3$$

In qualche caso i solfati si ottengono per arrostimento dei solfuri:

$$\underset{\text{solfuro di rame}}{Cu\,S} + 2\,O_2 = \underset{\text{solfato di rame}}{Cu\,SO_4}$$

I *nitrati* sono solubili nell'acqua; alcuni, come quelli di bismuto, di mercurio, ecc., sono però insolubili in una grande quantità di acqua, poichè si decompongono con formazione di nitrati basici. Per riscaldamento si decompongono; quelli di potassio e sodio molto più stabili danno dapprima il nitrito corrispondente e poi l'ossido, con sviluppo di ossidi di azoto. I nitrati degli altri metalli formano subito l'ossido, sviluppando ossigeno e biossido di azoto. Si preparano per azione dell'acido nitrico sopra il metallo, l'ossido, l'idrato, il solfuro o il carbonato oppure per doppia sostituzione fra un sale del metallo e un nitrato solubile:

$$\underset{\text{cloruro potassico}}{K\,Cl} + \underset{\text{nitrato sodico}}{Na\,NO_3} = \underset{\text{nitrato potassico}}{K\,NO_3} + \underset{\text{cloruro sodico}}{Na\,Cl}$$

I *carbonati* sono insolubili nell'acqua pura, eccetto quelli dei metalli alcalini; l'acqua contenente anidride carbonica ne scioglie alcuni, come quelli di calcio, bario, ecc. trasformandoli nei bicarbonati solubili. Sotto l'azione del calore i carbonati, salvo quelli dei metalli alcalini, si decompongono in anidride carbonica e negli ossidi corrispondenti. Gli acidi decompongono i carbonati con sviluppo di anidride carbonica:

$$\underset{\text{carbonato sodico}}{Na_2\,CO_3} + 2\,H\,Cl = \underset{\text{cloruro sodico}}{2\,Na\,Cl} + H_2\,O + CO_2$$

Si preparano i carbonati per azione dell'anidride carbonica sopra gli ossidi.

$$\underset{\text{ossido di calcio}}{Ca\,O} + CO_2 = \underset{\text{carbonato di calcio}}{Ca\,CO_3}$$

o sugli idrati metallici:

$$\underset{\text{idrato potassico}}{2\,K\,O\,H} + CO_2 = \underset{\text{carbonato potassico}}{K_2CO_3} + H_2O$$

Se l'anidride carbonica è in eccesso si formano i bicarbonati:

$$K\,O\,H + C\,O_2 = \underset{\text{bicarbonato potassico}}{K\,H\,CO_3}$$

I carbonati insolubili si ottengono ancora per azione di un carbonato solubile sopra la soluzione di un sale del metallo:

$$\underset{\text{cloruro di calcio}}{Ca\,Cl_2} + \underset{\text{carbonato sodico}}{Na_2\,CO_3} = \underset{\text{carbonato di calcio}}{Ca\,CO_3} + \underset{\text{cloruro sodico}}{2\,Na\,Cl}$$

Con questo processo si formano sovente dei carbonati basici.

Dissociazione elettrolitica dei sali. — Le soluzioni acquose dei sali primari e normali non hanno sempre reazione neutra ma talora manifestano proprietà acide o basiche, cioè contengono liberi dei cationi di idrogeno o degli anioni di ossidrile. Si spiega questo comportamento ammettendo che l'acqua, la quale possiede una debole conducibilità elettrica, sia in parte dissociata secondo l'equazione:

$$H_2O = H^{\cdot} + OH'$$

cioè dia origine contemporaneamente a ioni acidi e basici, le cui azioni si neutralizzano ed è per questo che l'acqua non possiede nè reazione acida nè reazione alcalina *(elettrolito anfotero)*. Però gli ioni dell'acqua reagendo con quelli delle sostanze disciolte possono provocare delle reazioni chimiche importanti, le quali costituiscono il fenomeno della *dissociazione idrolitica* o *idrolisi*. Generalmente, se con *M* indichiamo un metallo monovalente e con *R* il resto acido pure monovalente ad esso unito nel sale, avviene la reazione seguente:

$$(M^{\cdot} + R') + (H^{\cdot} + OH') = (M^{\cdot} + OH') + (H^{\cdot} + R')$$

cioè gli idrogenioni dell'acqua tendono ad unirsi con il resto acido per formare l'acido corrispondente (più o meno ionizzato a seconda che è più o meno forte), mentre gli ossidrilioni tendono ad unirsi con il metallo per dar origine all'idrato corrispondente (più o meno dissociato secondo che è più o meno energico).

Ciò posto, possiamo distinguere i sali nei seguenti 4 gruppi:

I) Sali degli acidi deboli con le basi forti.
II) Sali degli acidi forti con le basi deboli.
III) Sali degli acidi deboli con le basi deboli.
IV) Sali degli acidi forti con le basi forti.

Nel caso dei sali del primo gruppo si formano, come prodotti dell'idrolisi, una base forte e quindi molto dissociata e

un acido debole pochissimo dissociato; la soluzione contenendo in prevalenza degli ossidrilioni deve possedere reazione basica. A questo gruppo appartengono ad es. i sali di sodio e di potassio degli acidi solfidrico, solforoso, carbonico, borico, cianidrico, ecc. Una soluzione acquosa di carbonato sodico $Na_2 CO_3$ deve cioè dar origine per idrolisi ad acido carbonico, acido debole e quindi poco dissociato e a idrato sodico, base forte e quindi molto ionizzata:

$$(2\,Na^{\cdot} + CO''_3) + 2\,(H^{\cdot} + OH') = H_2 CO_3 + 2(Na^{\cdot} + OH')$$

La soluzione contiene più ossidrilioni che idrogenioni e possiede in conseguenza reazione alcalina. Eguale comportamento hanno pure i sali primari e infatti la soluzione acquosa del bicarbonato di sodio $Na\,H\,CO_3$ ha reazione alcalina.

Per il gruppo dei sali formati da un acido forte e da una base debole, indicando sempre con *M* il metallo e con *R* il resto acido, si deve avere:

$$(H^{\cdot} + OH') + (M^{\cdot} + R') = MOH + (H^{\cdot} + R')$$

poichè la base debole prodottasi rimane pressochè indissociata, ma non così l'acido HR che si è pure formato; la soluzione, ricca di idrogenioni, possiede quindi reazione acida. Così ad es. reagisce acida una soluzione acquosa di solfato di rame $Cu\,SO_4$, perchè l'idrato di rame prodotto è una base debole, mentre l'acido solforico è un acido energico.

Se si prende in esame il terzo gruppo di sali, cioè quelli costituiti da un acido debole e da una base pure debole, si deve verificare la reazione:

$$(M^{\cdot} + R') + (H^{\cdot} + OH') = MOH + HR$$

cioè si forma una base e un acido pochissimo dissociati per la loro piccola attività chimica. Se la dissociazione elettrolitica dell'acido predomina su quella della base, la soluzione è acida; nel caso contrario reagisce alcalina. Così la soluzione acquosa del solfuro ammonico $(NH_4)_2S$ ha reazione alcalina, poichè gli ossidrilioni provenienti dalla base, idrato ammonico, formatasi nell'idrolisi hanno una concentrazione maggiore degli idrogenioni provenienti dall'acido solfidrico, molto debole e quindi pochissimo dissociato.

Infine nelle soluzioni dei sali formati da un acido forte con una base pure forte, tanto la base che l'acido messi in libertà per idrolisi sono fortemente dissociati:

$$(M^{\cdot} + R') + (H^{\cdot} + OH') = (M^{\cdot} + OH') + (H^{\cdot} + R')$$

e gli ioni $H^{\cdot}$ e OH' si combinano fra loro per formare della nuova acqua; la soluzione reagisce quindi neutra o *anfotera*, non contenendo che il piccolo numero di idrogenioni e di ossidrilioni proveniente dalla dissociazione dell'acqua. Le soluzioni acquose del cloruro di sodio, del solfato potassico, ecc. sono infatti tutte neutre al tornasole.

Classificazione dei metalli. — Non esiste per i metalli una suddivisione in gruppi così netta come si verifica per i metalloidi; tuttavia, seguendo in parte la classificazione del Mendelejeff, raggrupperemo i metalli più importanti nei seguenti gruppi:

I) litio, potassio, sodio, ammonio;
II) rame, argento, oro;
III) calcio, stronzio, bario;
IV) magnesio, zinco, cadmio, mercurio;
V) alluminio ed elementi delle terre rare;
VI) bismuto;
VII) piombo, stagno;
VIII) cromo;
IX) manganese, ferro, cobalto, nichel;
X) platino.

CAPITOLO XI.

Gruppo dei metalli alcalini.

Comprende il litio, il potassio, il sodio e l'ammonio, oltre al rubidio e al cesio, assai meno importanti dei primi. Sono tutti metalli monovalenti, con carattere spiccatamente alcalino.

I.

Litio.

Simbolo: Li. Peso atomico: 6,94.

Lo si trova in natura solo allo stato di combinazione, ad es.

nella *lepidolite* o *mica litifera* e nelle ceneri di molte piante; venne preparato dal Bunsen nel 1855 per elettrolisi del suo cloruro fuso. È il metallo più leggero ($\delta = 0,59$) e si presenta con color bianco argenteo. Fonde a 186°; decompone l'acqua alla temperatura ordinaria con sviluppo di idrogeno e formazione dell'*idrato di litio* LiOH. I suoi sali colorano le fiamme in rosso porpora e sono perciò adoperati in pirotecnica; il carbonato viene anche impiegato in medicina per facilitare la soluzione dell'acido urico.

II.

Potassio.

Simbolo: K. Peso atomico: 39,10.

Non esiste in natura allo stato libero, ma abbonda allo stato di combinazione: è il costituente di un gran numero di minerali, come il *feldspato ortosio*, la *mica*, ecc. ed è contenuto, allo stato di sali organici, nelle piante. Le ceneri di queste erano tempo addietro la materia prima per la preparazione dei sali di potassio, ma oggi essi vengono ottenuti lavorando i depositi di sali di magnesio e di potassio esistenti a Stassfurt in Germania e nell'Alsazia. Si tenta pure di ottenerli dalle roccie feldspatiche e dalle acque del mare, che ne contengono discrete quantità.

Il potassio si prepara riscaldando il carbonato potassico con carbone o più frequentemente per elettrolisi del suo idrato (Davy, 1807) o del suo cloruro, entrambi allo stato fuso. È un metallo bianco argenteo, molle, del peso specifico di 0,865; fonde a 62°,5 e bolle a 667° dando vapori azzurro-verdastri. Si ossida facilmente all'aria e decompone alla temperatura ordinaria l'acqua formando idrogeno e idrato di potassio con sviluppo di molto calore, tanto che il metallo e l'idrogeno si accendono. È un energico riduttore e lo si conserva nel petrolio o nell'olio di vaselina. I suoi sali colorano le fiamme in azzurro violetto pallido.

Dei composti del potassio ricordiamo i seguenti:

Idrato di potassio o *potassa caustica* KOH. Si ottiene facendo agire potassio metallico su acqua e si prepara per elettrolisi delle soluzioni acquose di cloruro potassico, oppure aggiungendo ad una soluzione diluita e bollente di carbonato potassico dell'idrato di calcio:

$$K_2CO_3 + \underset{\text{idrato di calcio}}{CaO_2H_2} = 2KOH + \underset{\text{carbonato di calcio}}{CaCO_3}$$

Si separa per filtrazione il carbonato di calcio insolubile e si concentra in caldaie di ferro, ottenendo così la potassa caustica *alla calce*, che si depura trattandola con alcool, filtrando le sostanze indisciolte ed evaporando il solvente: il prodotto risultante denominasi potassa caustica *all'alcool*. Costituisce una sostanza bianca, cristallina, dura, molto deliquescente, che fonde al calor rosso e assorbe facilmente l'anidride carbonica trasformandosi in carbonato. È molto solubile nell'acqua; la soluzione acquosa ha reazione alcalina, intacca la pelle e saponifica i grassi. L'idrato potassico è la base più energica che si conosce e riceve in conseguenza numerose applicazioni industriali, ad es. in tintoria, nella fabbricazione dei saponi molli, dell'acido ossalico, ecc. Viene sovente sostituito con l'idrato sodico meno costoso.

Carbonato di potassio K_2CO_3 o *potassa*. Viene ottenuto lisciviando con acqua le ceneri delle piante terrestri o delle melasse esaurite e lo si fabbrica in grande quantità dal cloruro potassico con il processo Leblanc (vedi carbonato di sodio). Allo stato puro si prepara per arroventamento del tartrato acido di potassio *(cremor tartaro)* o del bicarbonato potassico. È una polvere bianca, granulosa, deliquescente, solubilissima nell'acqua. Se nella soluzione, che ha reazione alcalina, si fa gorgogliare dell'anidride carbonica si ottiene il carbonato acido o *bicarbonato di potassio* $KHCO_3$, secondo l'equazione:

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows 2KHCO_3$$

Per riscaldamento a 200° C. il bicarbonato dà il carbonato neutro, secondo l'equazione inversa alla precedente. Il carbonato potassico viene usato nelle fabbriche dei saponi, del vetro, in tintoria, ecc.

Nitrato di potassio KNO_3 o *salnitro* o *nitro*. Si trova come efflorescenze in molti terreni dell'Egitto, della Bolivia, dell'India, sui muri delle stalle e si forma ovunque avvenga la putrefazione di sostanze organiche azotate in presenza di sali potassici. Industrialmente si prepara il cosidetto *nitro di conversione*, facendo evaporare una soluzione di nitrato sodico e di cloruro potassico:

$$\underset{\text{nitrato sodico}}{Na\,NO_3} + K\,Cl = KNO_3 + \underset{\text{cloruro sodico}}{Na\,Cl}$$

il cloruro sodico, meno solubile del nitrato potassico, si depone prima. Il nitrato di potassio si presenta in piccoli cristalli, molto solubili in acqua, dal sapore salato e fresco; fonde a 339° e a temperatura superiore svolge ossigeno trasformandosi in *nitrito potassico* KNO_2. Viene usato per fabbricare la *polvere pirica* o *polvere nera*, che ne contiene in media il 75 %, oltre al 12 % di zolfo e il 13 % di carbone; queste due ultime sostanze bruciano a spese dell'ossigeno del salnitro e producono un abbondante sviluppo di gas, fra cui azoto, ossido di carbonio ed anidride carbonica, il cui volume è circa 2000 volte superiore a quello della polvere bruciata. La forza espansiva è data quindi dalla pressione esercitata da questi gas, la quale sale a circa 6400 atmosfere. Il salnitro viene pure adoperato come antisettico per conservare le carni.

Oltre a questi sali ricordiamo il CLORURO POTASSICO $K\,Cl$, che forma il minerale *silvite* e in unione al cloruro di magnesio la *carnallite*, ambedue abbondanti nei giacimenti di Stassfurt; il CLORATO POTASSICO $K\,Cl\,O_3$ sostanza bianca cristallina, solubile nell'acqua ottenuta per elettrolisi di soluzioni conc. e calde di cloruro potassico: il cloruro di potassio si decompone in potassio, che con l'acqua forma l'idrato corrispondente, e in cloro, il quale agisce sulla soda caustica, producendo dapprima l'ipoclorito e poi il clorato (vedi a pag. 90 e 91). Il clorato di potassio è un energico ossidante e viene impiegato nelle fabbriche di fiammiferi, di esplosivi, in tintoria ecc. Accenneremo ancora al SOLFATO POTASSICO $K_2\,SO_4$, cristalli incolori dal sapore salato e amaro adoperati come concime e nella fabbricaziane del vetro e del carbonato potassico, e al SILICATO POTASSICO o *vetro solubile di potassio*, massa vetrosa, solubile nell'acqua, ottenuta fondendo sabbia silicica ($Si\,O_2$) con carbonato potassico e polvere di carbone; ha composizione variabile e si adopera nella preparazione di intonachi ignifughi.

III.

Sodio.

Simbolo: Na. Peso atomico: 23.

Il sodio, ottenuto nel 1807 dal Davy per elettrolisi della

$NH_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow NH_4HCO_3$

soda caustica fusa, abbonda in natura allo stato di combinazione, ad es. in molti minerali (salgemma, criolite, albite, ecc.), nelle acque del mare, negli organismi animali e nelle piante marine. Si prepara fondendo carbonato sodico con carbone o elettrolizzando il cloruro di sodio fuso. È solido, bianco argenteo, fonde a 97° e bolle a 742°, dando vapori incolori che bruciano con fiamma gialla; anche i suoi sali colorano la fiamma in giallo. Si ossida all'aria e decompone rapidamente l'acqua. Viene usato per preparare il magnesio, il perossido di sodio e alcune sostanze organiche.

Ossidi di sodio. — Oltre all'*ossido* Na_2O poco importante, si conosce il *perossido di sodio* Na_2O_2, in masse bianco-giallognole, ottenuto (processo Castner, 1891) scaldando a 300° del sodio in una corrente di aria secca, priva di anidride carbonica. Si scioglie nell'acqua con sviluppo di calore e di ossigeno:

$$Na_2O_2 + H_2O = 2\,Na\,OH + O$$

per cui è un energico ossidante. Viene adoperato per imbiancare le fibre tessili.

Idrato sodico Na OH o *soda caustica.* — Si prepara, secondo il metodo Gossage (1853), trattando con idrato di calcio una soluzione bollente di carbonato sodico, separando per filtrazione il carbonato di calcio insolubile e svaporando il filtrato in caldaie di ferro. Si ricorre anche all'elettrolisi del cloruro di sodio, captando opportunamente il cloro che si svolge all'anodo, a fine di impedire che esso agisca sull'idrato di sodio che si forma al catodo. L'idrato sodico costituisce una massa bianca, dura, a cristallizzazione fibro-raggiata; fonde a 310°. È solubilissimo nell'acqua, alquanto deliquescente all'aria, nella quale si trasforma in carbonato. La soluzione acquosa è caustica ed ha reazione fortemente alcalina. Si usa nella fabbricazione dei saponi, della carta, in tintoria, ecc.

Cloruro sodico Na Cl o *sal di cucina.* — Si trova disciolto nelle acque del mare (3 °/₀ circa) e di parecchi laghi; allo stato solido forma il minerale *salgemma.* Lo si estrae dalle acque marine, facendole evaporare con il calore solare in larghi bacini poco profondi comunicanti fra loro e depurando, con successive

cristallizzazioni, il prodotto depositato negli ultimi bacini, detti di *concrezione*. Nelle regioni fredde la concentrazione dell'acqua marina si raggiunge per congelamento, separando il ghiaccio quasi puro man mano che si produce. Dal salgemma si estrae, lisciviando il minerale con acqua e concentrando la soluzione con il riscaldamento. Il cloruro sodico cristallizza in cubi incolori, dal sapore salato, solubili egualmente (36 °/₀) nell'acqua fredda e nella calda; fonde a 815° e volatilizza al calor bianco. Per riscaldamento i cristalli decrepitano sprigionando l'*acqua di interposizione* che contengono. Si adopera come condimento, nelle fabbriche di saponi; è la materia prima più usata per la preparazione dei composti del sodio. Quello adoperato come condimento è talora deliquescente, perchè contiene come impurità del cloruro di magnesio.

Ipoclorito sodico $Na\,Cl\,O$. — Si prepara per azione del cloro sopra una soluzione fredda di idrato sodico, badando che non vi sia mai eccesso di cloro, altrimenti si forma il clorato sodico $Na\,Cl\,O_3$ (vedi a pagina 91). Le soluzioni di ipoclorito sodico sono caustiche, alla luce o riscaldate si decompongono sviluppando ossigeno; trattate con acido cloridrico sviluppano cloro. Oggi si preparano, per l'industria, soluzioni di ipoclorito sodico elettrolizzando soluzioni di cloruro sodico, e lasciando agire il cloro, svoltosi all'anodo, sull'idrato di sodio, che si forma al catodo. Si adoperano nella sbianca dei tessuti e come disinfettanti.

Carbonato sodico $Na_2\,CO_3$ o *soda*. — Trovasi in natura nelle acque minerali alcaline (Vichy, Carlsbad, ecc.) o in alcuni laghi dell'Egitto e della California; è il componente principale delle ceneri di alcune piante marine, da cui veniva estratto tempi addietro. Oggi lo si prepara per via chimica, secondo i seguenti processi industriali:

I) *Processo Leblanc* (1794). Si trasforma il cloruro sodico in solfato di sodio mediante l'azione dell'acido solforico e il solfato sodico, mescolato a carbonato di calcio ed a carbone in eccesso, si riscalda in forni a riverbero, ove il solfato si riduce in solfuro di sodio:

$$\underset{\text{solfato sodico}}{Na_2\,SO_4} + 2C = 2CO_2 + \underset{\text{solfuro sodico}}{Na_2S}$$

il quale, a contatto del carbonato di calcio, si trasforma in carbonato sodico:

$$Na_2 S + \underset{\text{carbonato di calcio}}{Ca CO_3} = Na_2 CO_3 + \underset{\text{solfuro di calcio}}{Ca S}$$

La soda greggia risultante è quindi una miscela di carbonato sodico, carbonato di calcio inalterato, solfuro di sodio, carbone incombusto, ossido di calcio formatosi per decomposizione del carbonato calcico ed altre impurità. Per lisciviazione con acqua si separa la soda, la cui soluzione si evapora sino a secco e il prodotto ottenuto, detto *soda calcinata,* si depura con ripetute cristallizzazioni dall'acqua. Si ha così la *soda in cristalli,* contenente 10 molecole di acqua di cristallizzazione, la cui formola è quindi $Na_2 CO_3 + 10H_2O$.

II) *Processo Solvay* o *all'ammoniaca* (1863). Si fa gorgogliare in una soluzione satura di cloruro sodico dell'ammoniaca gasosa e poi dell'anidride carbonica compressa; dapprima reagiscono queste due ultime sostanze, formando il bicarbonato d'ammonio:

$$NH_3 + H_2O + CO_2 = NH_4HCO_3$$

il quale agisce sul cloruro sodico secondo l'equazione:

$$Na Cl + NH_4HCO_3 = \underset{\text{bicarbonato sodico}}{Na HCO_3} + \underset{\text{cloruro amm.}}{NH_4 Cl}$$

Il bicarbonato sodico, poco solubile, si separa, mentre il cloruro ammonico rimane in soluzione. Con il calore si trasforma il bicarbonato di sodio nel corrispondente carbonato neutro:

$$2 Na HCO_3 = Na_2 CO_3 + H_2O + CO_2$$

Il cloruro ammonico formatosi, per riscaldamento con idrato di calce, mette in libertà ammoniaca, onde viene ricuperata buona parte dell'ammoniaca e dell'anidride carbonica introdotte nella soluzione di cloruro sodico. La soda ottenuta, detta *soda ammoniacale* o *soda Solvay*, è secca, bianca, assai pura.

III) *Processo elettrolitico.* Se nell'elettrolisi di una soluzione di cloruro sodico si fa gorgogliare attorno al catodo dell' anidride carbonica, si ottiene per azione di questa sull'idrato di sodio che si forma nell'elettrolisi, del bicarbonato sodico, da cui per riscaldamento si ottiene il carbonato neutro. Il processo non è ancora ben perfezionato.

Il carbonato di sodio costituisce una sostanza bianca, cristallina, che sfiorisce all'aria dando una polvere bianca della formola $Na_2 CO_3 + H_2O$; scaldata a 100° perde tutte le 10 molecole di acqua di cristallizzazione. È molto solubile in acqua e la soluzione è dotata di reazione alcalina. Si consuma nell'industria dei saponi, delle liscivie, dei vetri, della carta, nelle tintorie e serve a preparare parecchi altri composti del sodio.

Bicarbonato sodico $NaHCO_3$ o *carbonato acido di sodio*, si forma facendo gorgogliare anidride carbonica in una soluzione di soda:

$$Na_2 CO_3 + CO_2 + H_2O = 2 Na HCO_3$$

È una polvere bianca, solubile in acqua, a cui dà reazione debolmente alcalina. Si usa in medicina e nella preparazione di bibite effervescenti.

Solfato di sodio $Na_2 SO_4$ o *sale di Glauber*. — Si ottiene riscaldando fortemente il cloruro di sodio con acido solforico ed è un sottoprodotto della fabbricazione dell'acido cloridrico. Cristallizza in prismi incolori, amari, contenenti 10 molecole di acqua, che perde al calor rosso. Si scioglie nell'acqua e la solubilità va crescendo sino a 34° C, alla cui temperatura 100 p. di acqua sciolgono 354 p. di solfato sodico cristallizzato, poi diminuisce, talmente che a 100° se ne sciolgono soltanto 238 p. La soluzione satura a 34° presenta il fenomeno della *soprasaturazione*, poichè si può raffreddare sino a 0° senza che si deponga il sale; questo si separa tosto, con sviluppo di calore, allorchè vi si introduce un corpo solido qualsiasi. Viene consumato nella fabbricazione del carbonato sodico, nelle vetrerie e nelle tintorie; in medicina si usa come purgante.

Ricordiamo ancora: il tiosolfato sodico $Na_2 S_2 O_3$ o *iposolfito di sodio*, cristalli prismatici, solubili nell'acqua, che viene adoperato in fotografia per sciogliere i sali di argento e nell'industria come anticloro (cioè per eliminare il cloro adoperato nella sbianca della carta, del cotone, ecc.). Il nitrato sodico $Na NO_3$, detto anche *nitro del Chilì*, perchè si trova in giacimenti in alcune regioni del Chilì e della Bolivia, si presenta in romboedri simili a cubi, igroscopici, molto solubili in acqua; si usa come concime e per produrre acido nitrico. Riscaldato con piombo si trasforma in nitrito sodico $Na NO_2$ adoperato

nella preparazione di molti colori di anilina. Il PERBORATO SODICO $Na\,BO_3$ è usato come sostanza ossidante in ispecie nella sbianca dei tessuti. Il TETRABORATO DI SODIO $Na_2\,B_4\,O_7 + 10\,H_2\,O$ o *borace* si ottiene in cristalli incolori saturando l'acido borico con soda; per riscaldamento fonde in un vetro incoloro, che scioglie gli ossidi metallici, dando con alcuni delle colorazioni caratteristiche (perle al borace). Si impiega per facilitare le saldature, nelle tintorie per la reazione alcalina delle sue soluzioni acquose, nella preparazione di alcuni vetri speciali. Il SILICATO SODICO o *vetro solubile di sodio* trova impiego in tintoria e come surrogato del silicato potassico.

IV.

Ammonio.

Parlando dell'ammoniaca (v. a pag. 116) abbiamo detto che essa si può considerare come l'idrato del gruppo $—NH_4$, il quale ha comportamento metallico. Si dà il nome di AMMONIO a questo gruppo monovalente che non fu ancora potuto isolare, perchè si decompone facilmente in ammoniaca e idrogeno; si conosce però un'amalgama di ammonio ottenuta elettrolizzando i sali di ammonio con elettrodi di mercurio, ciò che dimostra le proprietà metalliche di questo gruppo. I sali di ammonio sono analoghi a quelli di potassio e si preparano per azione degli acidi sull'ammoniaca.

CLORURO AMMONICO $NH_4\,Cl$ o *sale ammoniaco*. Si prepara saturando dell'acido cloridrico diluito con ammoniaca. Costituisce una sostanza bianca, cristallina, che volatilizza senza fondere dissociandosi in acido cloridrico e ammoniaca; la dissociazione è totale a 1040°. Il cloruro ammonico si scioglie facilmente nell'acqua con reazione acida; viene usato dai saldatori, perchè l'acido cloridrico liberatosi a caldo, scioglie gli ossidi che ricoprono il metallo da saldare. Si adopera pure come elettrolito nelle pile Leclanché.

Conosciamo anche il SOLFATO AMMONICO $(NH_4)_2\,SO_4$ ottenuto saturando con ammoniaca una soluzione diluita di acido solforico e molto adoperato come concime; il NITRATO AMMONICO NH_4NO_3, deliquescente e usato nella preparazione di esplosivi; il SOLFURO AMMONICO $(NH_4)_2\,S$, la cui soluzione acquosa discioglie facilmente

lo zolfo formando il *solfuro di ammonio giallo*, miscela di vari polisolfuri.

CAPITOLO XII.

Gruppo del rame.

Comprende il rame, l'argento e l'oro e si potrebbe considerare come un sottogruppo del metalli alcalini. Le analogie fra questi tre elementi non sono però molto evidenti.

I.

Rame.

Simbolo: Cu. Peso atomico: 63,57.

Si trova talvolta allo stato nativo, ma più sovente combinato; allo stato di ossido nella *cuprite* (Cu_2O), di solfuro nella *calcosina* (Cu_2S) e nella *calcopirite* (Cu S. Fe S), come carbonato nella *malachite* ($CuCO_3 . 3 Cu O_2 H_2$). Si estrae dai minerali ossigenati scaldandoli con carbone e il rame liberato si purifica per eliminare le impurità presenti. Dai suoi minerali solforati si ottiene *per via secca* torrefacendoli all'aria (si elimina così una parte dello zolfo, l'arsenico e l'antimonio) e trasformandoli parzialmente in ossido di rame; riscaldando fortemente la massa risultante, l'ossido di rame formato reagisce sul solfuro di rame inalterato:

$$2 Cu O + Cu S = 3 Cu + SO_2$$

Si completa la riduzione riscaldando con carbone in polvere. Il rame impuro o *rame nero* ottenuto si raffina fondendolo con silice e insufflando nella massa dell'aria: alcune impurezze (Zn, As, Sb, S) volatilizzano, le altre (Fe, Ni, Pb) formano con la silice una scoria che galleggia sul rame fuso e l'ossido di rame Cu_2O che si produce per azione dell'ossigeno dell'aria, riduce le ultime traccie di solfuro di rame. Il metallo si ottiene *per via umida* dai minerali poveri, sciogliendoli nell'acido solforico e precipitando il rame dalla soluzione di solfato di rame con rottami di ferro, il quale sposta il rame e passa allo stato di solfato ferroso (*):

(*) Per la tendenza che i metalli hanno di passare allo stato di ione, quando sono posti a contatto con la soluzione di un sale, essi sono capaci di spostare il metalloione contenuto nel sale, sottraendogli la carica elettrica. La tendenza a compiere questa sostituzione dipende dalla natura dei metalli, i quali possono

$$Fe + Cu\,S\,O_4 = Cu + Fe\,S\,O_4$$

Oggi i minerali poveri si lavorano con il *metodo elettrolitico*, che si applica pure all'affinaggio del rame nero: si scioglie il minerale nell'acido solforico o in una soluzione di solfato ferrico e si separa con l'elettrolisi il rame, il quale si depone allo stato puro (99,8 %).

Il rame possiede un colore rosso chiaro, lucente, è duttile, malleabile; ridotto in fogli sottilissimi, questi appaiono verdi se osservati per trasparenza. Fonde a 1084°; all'aria umida si copre di uno strato bruno di ossido e di solfuro o verdastro per formazione di carbonato basico. A temperatura elevata il rame si combina con l'ossigeno passando allo stato di ossido; la combinazione avviene direttamente anche con altri metalloidi, quali il fosforo, lo zolfo. Si scioglie a freddo nell'acido nitrico con sviluppo di ossido di azoto e negli acidi cloridrico e solforico solo in presenza di aria; si scioglie anche nell'ammoniaca dando un liquido azzurro, che contiene l'*ossiamoniuro di rame.* I sali di rame colorano la fiamma in verde e sono velenosi.

Si adopera il rame in fili come conduttore elettrico, in lamine per foderare le carene delle navi, per foggiare caldaie per l'industria e utensili per cucina. Forma un gran numero di leghe di grande importanza, come: il *bronzo,* lega di rame e stagno, contenente talora anche zinco, fosforo e altri elementi, adoperata per fare cannoni, medaglie, monete, campane, costruzioni meccaniche, ecc.; l'*ottone,* lega di rame e zinco dal color giallo, molto duttile e malleabile e impiegata per costruzione di rubinetti; l'*argentana* o *alpacca* o *packfong*, costituita da rame, zinco e nichel, dal color bianco argenteo, adoperata per fare posate da tavola, oggetti artistici e, se in fili, per costruire resistenze per gli apparecchi di riscaldamento elettrici.

---

classificarsi nella seguente serie, in cui ciascun elemento è spostato nelle sue soluzioni acquose da quelli che lo precedono e sposta a sua volta i metalli che lo seguono:

1 - Potassio	5 - Manganese	9 - Stagno	13 - Mercurio
2 - Sodio	6 - Zinco	10 - Piombo	14 - Argento
3 - Magnesio	7 - Cadmio	11 - Bismuto	18 - Platino
5 - Alluminio	8 - Ferro	12 - Rame	16 - Oro

Così il ferro metallico provoca la separazione del rame metallico nelle soluzioni che contengono il rame allo stato di catione, ma viene a sua volta spostato dalle soluzioni che lo contengono allo stato di ione dallo zinco metallico.

Il rame forma due specie di composti: quelli *rameosi* contenenti il ione $Cu^{\cdot}$ incoloro e quelli *rameici* o *cuprici* in cui esiste il ione $Cu^{\cdot\cdot}$ colorato in azzurro verdastro.

Fra i composti rameosi poco importanti ricordiamo l'OSSIDO RAMEOSO o *protossido di rame* Cu_2O, ottenuto riducendo a caldo i sali ramici con una soluzione alcalina di glucosio; si presenta come polvere rossa, che con acido solforico dà solfato ramico e rame. L'IDRATO RAMEOSO Cu O H è una polvere rosso-mattone preparata trattando il cloruro rameoso con un idrato alcalino. Il cloruro rameoso Cu Cl ottenuto facendo bollire del cloruro rameico $Cu\,Cl_2$ con rame e acido cloridrico, viene adoperato in chimica analitica perchè assorbe avidamente l'ossido di carbonio. Il SOLFURO RAMEOSO Cu_2S si trova in natura nella *calcosina*.

Tra i composti ramici, in cui il rame è bivalente, meritano un accenno i seguenti. L'OSSIDO DI RAME Cu O, forma una polvere nera, che si ottiene riscaldando fortemente il rame nell'aria o arroventando l'idrato ramico, il carbonato o il nitrato di rame; a caldo cede il suo ossigeno alle sostanze organiche bruciandole completamente e riducendosi in rame metallico. L'IDRATO RAMICO $Cu\,(O\,H)_2$ corrispondente si ottiene, come precipitato verde azzurrognolo, trattando la soluzione di un sale ramico con un idrato alcalino; la sua soluzione in ammoniaca è azzurra e scioglie la cellulosa *(reattivo di Schweitzer)*.

Il SOLFATO DI RAME $Cu\,SO_4$ o *vetriolo azzurro* viene preparato sciogliendo il rame e parecchi suoi minerali nell'acido solforico diluito in presenza di aria, oppure ossidando all'aria la calcosina. Si presenta in cristalli triclini, azzurri, contenenti 5 molecole di acqua, che si elimina a 200° e allora il solfato di rame costituisce una polvere bianca, assai igroscopica. Si scioglie nell'acqua con reazione acida e viene adoperato nella galvanoplastica, in tintoria, in agricoltura per combattere la peronospora delle piante.

II.

Argento.

Simbolo: Ag. Peso atomico: 107,88.

In natura lo troviamo allo stato nativo e come solfuro nei minerali *argentite* e *pirargirite*; talvolta accompagna il piombo nella *galena*. Si estrae riscaldando il minerale argentifero con

piombo; il piombo sposta l'argento, il quale resta disciolto nel piombo fuso, da cui si separa, ossidando quest'ultimo con aria. Oppure si trasformano i minerali argentiferi, per trattamento con cloruro sodico, in cloruro d'argento, da cui si pone in libertà il metallo trattandolo con ferro e l'argento libero si fissa amalgamandolo con mercurio; per distillazione dell'amalgama si separa poi l'argento dal mercurio. I minerali poveri si lavorano anche con il processo elettrolitico, cioè sottoponendo convenientemente all'elettrolisi la loro soluzione in acido nitrico. L'argento ha color bianco lucente, peso specifico 10,4-10,6 e fonde a 962°; è il miglior conduttore del calore e dell'elettricità. È alquanto tenero e lo si lega quindi ad altri metalli, in ispecie al rame. Non si ossida all'aria neppure a caldo e si scioglie facilmente nell'acido nitrico, che lo trasforma in nitrato. L'argento è adoperato, come metallo prezioso per monete, oggetti d'ornamento, nella fabbricazione degli specchi, ecc.

Cloruro d'argento $Ag\,Cl$. — Trovasi in natura nella *luna cornea* e si ottiene come massa amorfa, bianca, caseosa, trattando la soluzione di un sale d'argento con acido cloridrico o con un cloruro solubile:

$$Ag\,NO_3 + H\,Cl = Ag\,Cl + H\,NO_3$$

Annerisce alla luce e fonde in una massa che solidificando assume l'aspetto corneo. Si scioglie nell'ammoniaca, nel tiosolfato sodico formando degli ioni complessi.

Si formano in modo analogo il bromuro d'argento $Ag\,Br$, massa giallo pallida, poco solubile nell'ammoniaca e il ioduro di argento $Ag\,I$ insolubile nell'ammoniaca. Tutti questi tre sali alogenici sono adoperati in fotografia (*).

Nitrato d'argento $Ag\,NO_3$. — Si ottiene sciogliendo l'argento nell'acido nitrico e cristallizza dall'acqua in tavole rombiche. Fonde a 198° e fatto solidificare in forma di bacchette,

---

(*) Allorchè le vibrazioni dell'etere, che producono la luce, incontrano un corpo materiale, possono provocare delle trasformazioni chimiche. L'azione chimica dei raggi solari, che si manifesta nella sbianca dei tessuti, nella sintesi dei prodotti organici per azione della clorofilla dei vegetali, nell'alterazione di alcuni composti, era nota da tempi remoti, ma sono soltanto le ricerche moderne, specialmente per opera di Bunsen, Pfeffer, Vogel, Ciamician e Paternò, che hanno messo in evidenza questa azione *fotochimica*, la quale viene applicata praticamente nella fotografia.

prende il nome di *pietra infernale,* che viene adoperata in medicina come caustico. È velenoso e se puro non annerisce alla luce. Si usa in fotografia, nell'argentatura degli oggetti metallici, in medicina ecc.

III.

Oro.

Simbolo: Au. Peso atomico: 197,2.

In generale si trova l'oro allo stato nativo in roccie quarzifere o nelle sabbie alluvionali, in ispecie nel Transvaal, nella California, nell'Alaska. Si estrae con la levigazione, cioè sospendendo le sabbie e le roccie disaggregate in acqua: le particelle d'oro più pesanti si depositano le prime, mentre la sabbia viene asportata più lungi. I minerali privi di solfuri si trattano anche con mercurio, che scioglie l'oro e l'amalgama ottenuta si distilla per evaporare il mercurio.

Assai usato è il processo Forest-Siemens, basato sulla solubilità dell'oro nel cianuro potassico, col quale forma il cianuro complesso K Au C_2N_2, che per elettrolisi abbandona al catodo l'oro. Quando è puro l'oro è un metallo giallo lucente, poco duro, assai duttile e malleabile; in fogli sottilissimi, guardato per trasparenza, è verdastro. Il suo peso specifico è 19,5 e conduce bene il calore e l'elettricità. Fonde a 1064° in un liquido verde. Viene intaccato solo dal cloro ed è quindi disciolto dall'acqua regia; si scioglie pure nel cianuro potassico. I suoi composti sono poco stabili e con il calore si decompongono liberando oro metallico. L'oro colloidale è un liquido rosso adoperato in medicina. Si impiega in foglietti per dorare gli oggetti, in lega con il rame in oreficeria e per fabbricare monete.

L'oro funziona da monovalente nei sali aurosi, come il CLORURO AUROSO Au Cl e da trivalente nei sali aurici, assai più stabili e importanti. Tra questi ultimi ricordiamo il CLORURO AURICO Au Cl_3, massa rosso bruna, deliquescente, ottenuta sciogliendo l'oro nell'acqua regia; si scioglie in acqua e in alcool e per azione di acido cloridrico caldo forma cristalli aghiformi di ACIDO CLOROAURICO H Au Cl_4, di cui sono noti parecchi sali, come il cloroaurato potassico K Au Cl_4, impropriamente considerato come un sale doppio: K Cl. Au Cl_3.

CAPITOLO XIII.

Gruppo dei metalli alcalino-terrosi.

Comprende il *calcio*, lo *stronzio* e il *bario* e il nome del loro gruppo deriva dal fatto che i loro ossidi si avvicinano a quelli dei metalli alcalini e presentano contemporaneamente qualche analogia con le terre. Funzionano da bivalenti.

I.

Calcio.

Simbolo: Ca. Peso atomico: 40,07.

Abbonda sulla crosta terrestre, come carbonato nel *calcare*, nel *marmo*, nella *creta*, come fosfato nella *fosforite*, come solfato nel *gesso*, ecc. ed entra nella composizione delle rocce più diffuse, degli organismi vegetali ed animali. Scoperto dal Davy nel 1808, si ottiene per elettrolisi del cloruro di calcio fuso. Possiede un colore bianco argenteo e peso specifico 1,554; decompone l'acqua a freddo con sviluppo di idrogeno e all'aria umida si trasforma in idrato. Brucia con fiamma rosso-aranciata e analoga colorazione impartiscono i suoi sali alla fiamma. Agisce da riduttore.

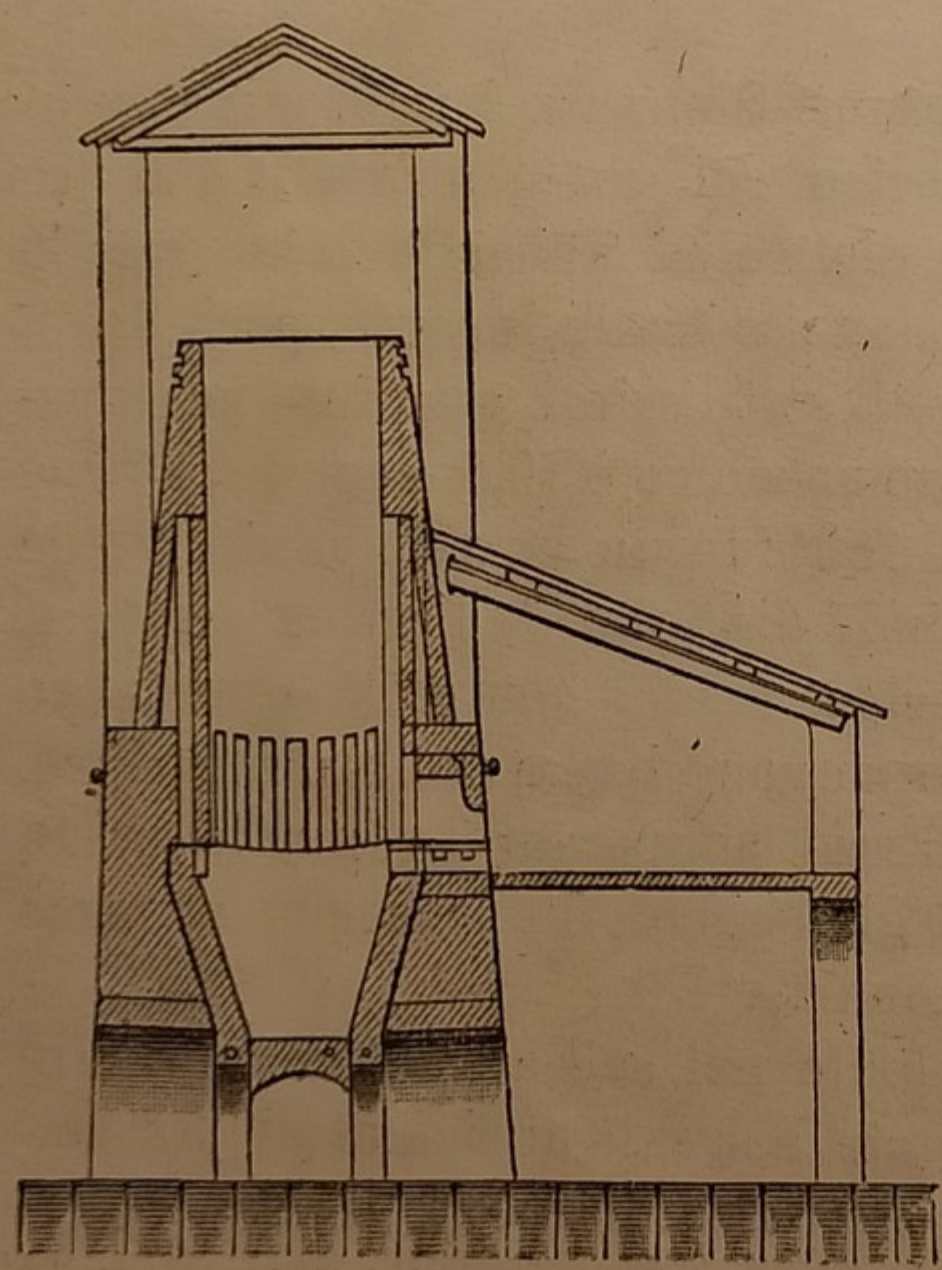


Fig. 23. — Forno a fuoco continuo per calce, sistema Sosso.

Ossido di calcio Ca O o *calce viva*. — Si ottiene per arroventamento del carbonato di calcio a 1000°-1200°:

$$Ca\,CO_3 = Ca\,O + CO_2.$$

Nell'industria si opera in forni leggermente conici, in cui

si introduce dall'alto il carbonato di calcio naturale misto a carbone e si scarica la calce viva dal basso. Essa si presenta in masse terrose, bianche o grigiastre e si distingue in *grassa* se molto pura, *magra* se contiene ossido di magnesio o silicati di alluminio. L'ossido di calcio puro fonde a 3000° ed emana una intensa luce bianca se è fortemente riscaldato. Si combina avidamente con acqua dando l'idrato di calcio, con sviluppo di calore; assorbe con facilità l'anidride carbonica.

Idrato di calcio $Ca\ (OH)_2$ o *calce spenta*: si forma bagnando l'ossido di calcio con acqua:

$$Ca\ O + H_2\ O = Ca\ (OH)_2 + 15{,}5\ Cal.$$

nella reazione la temperatura si eleva sino a 160°. È una massa bianca, poco solubile in acqua; la sua sospensione in questa forma un liquido bianco, lattiginoso, chiamato *latte di calce*, da cui separando per riposo l'idrato indisciolto si ottiene l'*acqua di calce*, liquido incoloro, alcalino, che assorbe anidride carbonica intorbidandosi, perchè si forma il carbonato di calcio insolubile. L'idrato di calcio si usa per preparare l'ammoniaca, il cloruro di calce e viene consumato anche nelle fabbriche di soda Solvay, di candele e nell'arte muraria. La *malta aerea* o *calcina* usata nelle costruzioni è una miscela di calce spenta e sabbia; indurisce all'aria perchè l'idrato di calcio si trasforma in carbonato cristallino e duro.

assorbe anidride carbonica forma carbonato

Ipoclorito di calcio $Ca\ (Cl\ O)_2$. È il costituente attivo del *cloruro di calce*, nome commerciale dato al prodotto che risulta dalla saturazione della calce spenta con cloro; questo prodotto è una polvere bianca, deliquescente, con odore di cloro, in parte solubile nell'acqua. La soluzione, dotata di reazione alcalina, si decompone all'aria, alla luce, per riscaldamento o meglio per azione di un acido, con sviluppo di cloro. Si adopera in conseguenza come disinfettante e nella sbianca del cotone, della carta, ecc.

Solfato di calcio $Ca\ SO_4$. — In natura si trova allo stato anidro nell'*anidrite*, cristallizzato con $2\ H_2\ O$ nel *gesso*, il quale per riscaldamento a 130° perde una parte dell'acqua di cristallizzazione e si trasforma nel *gesso cotto* $2\ Ca\ SO_4 . H_2\ O$, polvere

bianca, pesante che trattata con acqua assorbe quella perduta e *fa presa*, cioè indurisce rapidamente. Se però il gesso si riscalda a 170°, tutta l'acqua di cristallizzazione si elimina e il prodotto disidrato non fa più presa con l'acqua e prende il nome di *gesso morto* o *stracotto*. Il solfato di calcio si ottiene anche trattando un sale di calcio con acido solforico o con un solfato solubile:

$$Ca\,Cl_2 + Na_2\,SO_4 = 2\,Na\,Cl + Ca\,SO_4$$

e si separa dal liquido perchè è poco solubile in acqua. Il gesso serve nell'arte muraria, per fare oggetti artistici, in agricoltura come emendamento.

Fosfati di calcio. — Conosciamo tre sali di calcio dell'acido fosforico: il fosfato tricalcico $Ca_3\,(PO_4)_2$, il fosfato bicalcico $Ca\,H\,PO_4$ e il fosfato monocalcico $Ca\,(H_2\,PO_4)_2$. Il *fosfato tricalcico* costituisce il minerale *fosforite* ed è contenuto nella *cenere d'ossa* cioè nel residuo lasciato dalla combustione delle ossa; è quasi insolubile in acqua, si scioglie negli acidi, anche nel carbonico. Viene usato allo stato grezzo (sabbie fosfatiche, polvere d'ossa, scorie Thomas, ecc.) come concime. Il *fosfato bicalcico* si ottiene trattando una soluzione acida di un sale di calcio con fosfato bisodico; addizionato di molta acqua si decompone parzialmente in fosfato tricalcico. Il *fosfato monocalcico* si ottiene per azione di quantità calcolate di acido cloridrico o solforico sul fosfato tricalcico e si scioglie nell'acqua con reazione acida; è il costituente principale del concime fosforato artificiale, detto *perfosfato* o *superfosfato*, che risulta dal trattamento del fosfato tricalcico naturale con acido solforico:

$$Ca_3\,(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 = Ca\,(H_2PO_4)_2 + 2\,Ca\,SO_4$$

Si formano però anche fosfato bicalcico e acido fosforico libero.

Carbonato di calcio $Ca\,CO_3$. — Assai sparso in natura, se è cristallino costituisce il *marmo*, se amorfo e puro la *creta* e se misto ad argilla ed altri minerali il *calcare*. È dimorfo, cristallizzando in prismi rombici *(aragonite)* e in romboedri esagonali *(calcite)*. Allo stato amorfo si ottiene aggiungendo un carbonato solubile ad una soluzione di un sale di calcio; se si opera a freddo assume la forma cristallina della calcite, a caldo quella dell'aragonite. Arroventato perde anidride carbonica e lascia un

residuo di ossido di calcio. È poco solubile nell'acqua pura, assai più in quella contenente anidride carbonica, poichè si forma il BICARBONATO DI CALCIO:

$$Ca\,CO_3 + H_2O + CO_2 = Ca\,(HCO_3)_2$$

Il carbonato di calcio, come tutti i carbonati, svolge anidride carbonica per azione di acidi.

SILICATI DI CALCIO. — Sono noti parecchi sali di calcio degli acidi silicici, tra cui il *metasilicato* $Ca\,Si\,O_3$, che è il costituente principale di molte roccie. In unione ai silicati alcalini o al silicato di piombo, i silicati di calcio costituiscono il *vetro*, massa amorfa, trasparente, resistente all'acqua, meno agli alcali, ottenuta fondendo al calor rosso sabbia silicea (anidride silicica) con carbonato di calcio e carbonato o solfato di sodio o di potassio. Il ferro, contenuto in questi prodotti greggi, colora la massa in verdastro, e la colorazione si annulla con l'aggiunta di perossido di manganese *(sapone dei vetrai)*, che si scioglie nel vetro colorandolo in violetto, cioè in un colore complementare del verdastro. I vetri a base di silicato di calcio o di potassio sono duri, poco fusibili, molto resistenti all'acqua e servono a preparare apparecchi di chimica *(vetro di Boemia)*. Quelli contenenti silicati di calcio e sodio sono più fusibili, meno resistenti agli agenti chimici e servono per oggetti ordinari. I vetri a base di silicato di potassio e piombo sono facilmente fusibili, posseggono un notevole splendore e rifrangono molto la luce; servono a preparare il *cristallo*. Per imitare le pietre preziose si adopera lo *strass*, cioè un miscuglio di silicati e borati di piombo, potassio e sodio, dotato di grande potere rifrangente.

CARBURO DI CALCIO $Ca\,C_2$. — Si prepara riscaldando in un forno elettrico della calce viva con carbone:

$$Ca\,O + 3\,C = Ca\,C_2 + CO$$

forma una massa bianca (grigia se impura), cristallina, che si decompone con acqua svolgendo acetilene:

$$Ca\,C_2 + 2\,H_2O = Ca\,(OH)_2 + C_2H_2$$

Fra i composti meno importanti del calcio ricordiamo ancora: l'IDRURO DI CALCIO $Ca\,H_2$ o *idrolite* ottenuto per azione di idrogeno su calcio riscaldato, è una sostanza grigia che con acqua

svolge idrogeno. Il CLORURO DI CALCIO $Ca\ Cl_2$ si prepara per azione di acido cloridrico sul carbonato di calcio, cristallizza con 6 molecole di acqua, che perde totalmente a 200°; allo stato anidro assorbe avidamente acqua e si adopera perciò come disidratante. La CALCIOCIANAMIDE $Ca\ C\ N_2$ ottenuta da Frank e Caro per azione dell'azoto su carburo di calcio a temperatura molto elevata:

$$Ca\ C_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

si adopera come concime azotato. Trattata con acqua calda si decompone rapidamente con sviluppo di ammoniaca:

$$Ca\ CN_2 + 3\ H_2\ O = Ca\ CO_3 + 2NH_3$$

L'identica reazione avviene lentamente a freddo. Il NITRATO DI CALCIO $Ca\ (NO_3)_2$ è fabbricato su vasta scala in Norvegia partendo dall'acido nitrico sintetico (vedi a pag. 120); si adopera anche esso come concime.

II.

Stronzio.

Simbolo: Sr. Peso atomico: 87,63.

Sulla crosta terrestre si trova come carbonato nella *stronzianite* e come solfato nella *celestite*. Si ottiene per elettrolisi del cloruro di stronzio fuso ed è una sostanza giallognola, lucente, del peso specifico di 2,5. I suoi sali colorano la fiamma in rosso scarlatto e si adoperano, specie il nitrato, preparato con acido nitrico e carbonato di stronzio, per ottenere fiamme rosse in pirotecnica. L'IDRATO DI STRONZIO $Sr\ O_2\ H_2$ si scioglie nell'acqua con reazione alcalina e viene impiegato per estrarre lo zucchero dalle melasse di barbabietole, poichè con lo zucchero (saccarosio) forma un saccarato insolubile, che si separa per filtrazione e si decompone con anidride carbonica per liberare lo zucchero.

III.

Bario.

Simbolo: Ba. Peso atomico: 137,37.

In natura esiste come solfato nella *baritina* e come carbonato nella *viterite;* entrambi questi minerali servono a preparare i sali di bario. La baritina si riduce in solfuro Ba S per riscal-

damento con carbone e il solfuro si decompone con gli acidi. Il bario metallico si ottiene per elettrolisi del cloruro di bario fuso e si presenta in masse giallognole, d'aspetto metallico, il cui peso specifico è 3,75; decompone con facilità l'acqua. Brucia con fiamma verdastra; analoga colorazione impartiscono alla fiamma i suoi sali, i quali sono alquanto velenosi.

Ossidi di bario. — Si conosce *l'ossido* BaO e il *perossido* BaO_2. Il primo forma una massa bianca solubile in acqua generando l'idrato di bario e si ottiene arroventando il nitrato o il carbonato; riscaldato a circa 500° in presenza di aria si trasforma nel perossido, che a temperatura superiore si decompone perdendo ossigeno (vedi a pag. 75). Il perossido è una polvere insolubile in acqua, che per azione di acidi forma acqua ossigenata (vedi a pag. 81).

Idrato di bario $Ba(OH)_2$ o *barite caustica.* — Si ottiene aggiungendo un idrato alcalino ad una soluzione di un sale di bario, oppure trasformando il solfuro di bario in ossido e trattando questo con acqua. Si scioglie in acqua con reazione alcalina *(acqua di barite)* e cristallizza con 8 molecole di acqua. Viene impiegato per estrarre lo zucchero dalle melasse, invece dell'idrato di stronzio assai più costoso.

Ricordiamo inoltre: il solfato di bario $BaSO_4$ si trova in natura come minerale nella *baritina* o *spato pesante* e si prepara trattando la soluzione di un sale di bario con acido solforico o con un solfato solubile; è quasi insolubile nell'acqua e negli acidi e allo stato puro si impiega come colore *(bianco fisso)*. Il cloruro di bario $BaCl_2$ ottenuto decomponendo il carbonato di bario con acido cloridrico è adoperato nell'analisi chimica per la ricerca dell'acido solforico. Il carbonato di bario $BaCO_3$ si trova come minerale e si prepara trattando la soluzione di un sale di bario con un carbonato alcalino; si decompone in ossido di bario solo a 1350°.

CAPITOLO XIV.

Gruppo del magnesio.

Comprende il *berillio* o *glucinio*, il *magnesio*, lo *zinco*, il *cadmio* e il *mercurio*; i due primi sono metalli leggeri, gli altri metalli pesanti. I cloruri dei tre primi metalli si decompongono a caldo con acqua liberando acido cloridrico, come avviene per qualche metalloide. Funzionano da bivalenti, ma il mercurio agisce pure da monovalente.

I.

Magnesio.

Simbolo: Mg. Peso atomico: 24,32.

Esiste in natura come carbonato nella *magnesite* e nella *dolomite* (nella quale è associato al carbonato di calcio), come silicato nell'*amianto*, nel *talco*, nel *serpentino*, come cloruro, associato al cloruro di potassio, nella *carnallite* e come solfato nella *kieserite*. Si ottiene per elettrolisi del cloruro di magnesio fuso e si presenta in masse d'aspetto metallico, argenteo, del peso specifico 1,7; è duttile e malleabile e fonde a 633°. Brucia con luce bianca assai viva producendo ossido di magnesio; scompone l'acqua a 100°, resiste bene agli alcali, ma viene facilmente intaccato dagli acidi diluiti. Serve per avere luce ad uso fotografico e pirotecnico e per produrre con l'alluminio una lega *(magnalio)*.

Ossido di magnesio o *magnesia calcinata* Mg O. — Si prepara arroventando il carbonato di magnesio e si presenta come una polvere bianca, leggera, adoperata in medicina e allo stato greggio come materiale refrattario per la costruzione di forni. È quasi insolubile nell'acqua, con la quale forma il *latte di magnesia* contenente l'idrato $Mg(OH)_2$, ottenuto generalmente per aggiunta di un idrato alcalino ad una soluzione di un sale di magnesio.

Cloruro di magnesio $MgCl_2$. — Si estrae dalla *carnallite* $MgCl_2 . KCl . 6 H_2O$ abbondante nei giacimenti di sali potassico-magnesiaci di Stassfurt, separando il cloruro potassico per cristallizzazione frazionata e si prepara trattando l'ossido o il carbonato con acido cloridrico. Cristallizza con 6 molecole di

acqua ed è molto deliquescente; riscaldato al rosso in presenza di vapor acqueo si scompone dando acido cloridrico e ossicloruro di magnesio:

$$Mg\ Cl_2 + H_2\ O = Mg\ Cl\ OH + H\ Cl$$

Si adopera in unione a ossido di magnesio e a segatura di legno od altre sostanze per fare delle piastrelle per pavimenti *(lignolite)*; tale miscela indurisce fortemente all'aria.

Solfato di magnesio $Mg\ SO_4$ o *sale inglese*. — Si riscontra in alcune acque minerali e si ottiene, cristallizzato con 7 molecole di acqua, per depurazione della *kieserite*. È solubilissimo nella acqua, possiede un sapore amaro e un'azione purgativa; si adopera perciò in medicina. Forma con i solfati di potassio o di ammonio dei *sali doppi* (*), del tipo $K_2\ SO_4 . Mg\ SO_4 + 6\ H_2\ O$, che cristallizzano in prismi monoclini con 6 molecole di acqua. Anche i solfati di zinco, di ferro, di nichel, ecc. formano con i solfati di potassio o di ammonio dei sali doppi isomorfi con quelli forniti dal solfato di magnesio; tali solfati costituiscono la *serie magnesiaca dei solfati isomorfi*.

Carbonato di magnesio $Mg\ CO_3$. — Si ottiene dalla *magnesite* o dalla *dolomite* per trattamento con acqua satura di anidride carbonica; il carbonato di magnesio si scioglie prima degli altri sali, passando allo stato di *bicarbonato* $Mg\ (HCO_3)_2$, il quale a caldo perde acqua e anidride carbonica e dà il carbonato. Se si precipita un sale di magnesio con carbonato sodico si ottiene il *carbonato basico* $Mg\ O_2\ H_2 . Mg\ CO_3 + 5\ H_2\ O$, che vien chiamato anche *magnesia alba*. Il carbonato di magnesio a 300° si decompone in ossido di magnesio. Serve allo stato grezzo per produrre anidride carbonica, allo stato puro in medicina e nelle fabbriche di colori minerali.

II.

Zinco.

Simbolo: Zn. Peso atomico: 65,37.

Trovasi in natura come solfuro nella *blenda*, come carbo-

(*) Per *sali doppi* si intendono le combinazioni cristalline risultanti dalla associazione di parecchi sali, le quali possono coesistere solo allo stato solido o in soluzione molto concentrata e non in soluzione diluita, in cui i singoli sali sono dissociati nei loro ioni.

nato nella *smithsonite* e come idrosilicato nella *calamina*, sovente associato ai minerali di piombo. Si estrae dai minerali arroventandoli per trasformarli in ossido, il quale si riscalda con carbone in storte di argilla, raccogliendo in camere fredde lo zinco che distilla; dapprima si condensa la *polvere di zinco*, cioè zinco misto ad ossido e poi lo zinco metallico, dall'aspetto bianco grigiastro e dal peso specifico di 6,91. Alla temperatura ordinaria lo zinco è alquanto fragile, a 100°-150° diventa duttile e a 200° nuovamente fragile, a 419° fonde e bolle a 918° con fiamma giallo verdastra dando fumi bianchi di ossido. All'aria si copre di uno strato di ossido e carbonato che lo preserva da ulteriori ossidazioni e viene perciò utilizzato per ricoprire il ferro *(ferro galvanizzato)*. Allo stato puro è poco intaccato dagli acidi, lo è assai se impuro o se viene posto a contatto con un altro metallo. È decomposto dagli alcali a caldo con sviluppo di idrogeno:

$$Zn + 2\,KOH = H_2 + \underset{\text{zincato potassico}}{K_2\,Zn\,O_2}$$

cioè si forma idrogeno e zincato alcalino. Viene adoperato per fare lamiere e nella preparazione di parecchie leghe: ottone, argentana, bronzo per cannoni, ecc.

Tra le sue combinazioni ricordiamo: l'OSSIDO DI ZINCO $Zn\,O$ che si ottiene bruciando lo zinco nell'aria o arroventando il carbonato e forma una polvere bianca, che a caldo assume color giallo e torna bianca a freddo; viene usato come colore minerale. L'IDRATO DI ZINCO $Zn\,(O\,H)_2$ si ottiene trattando la soluzione di un sale di zinco con un idrato alcalino; ha carattere debolmente acido poichè si scioglie nell'idrato potassico formando un sale, lo zincato di potassio. Il CLORURO DI ZINCO $Zn\,Cl_2$ si prepara sciogliendo lo zinco nell'acido cloridrico e allo stato anidro è molto deliquescente: si impiega per la conservazione del legname e nelle sintesi organiche. Il SOLFURO DI ZINCO $Zn\,S$ si trova in natura nella *blenda* e si ottiene trattando la soluzione di un sale di zinco con un solfuro alcalino; è una polvere bianca, insolubile nell'acqua, solubile negli acidi inorganici, adoperata in unione al solfato di bario come colore bianco *(litofono)*.

III.

Cadmio.

Simbolo: Cd. Peso atomico: 112,40.

Accompagna lo zinco nei suoi minerali, da cui si separa facilmente perchè distilla prima dello zinco. È un metallo bianco, poco duro, del peso specifico 8,6, che fonde a 321° e bolle a 778°. Brucia con fumi bruni di ossido e si scioglie negli acidi minerali, in ispecie nel nitrico. Si usa per preparare alcune leghe a basso punto di fusione; la sua amalgama è dapprima tenera, poi indurisce e si adopera per otturare i denti guasti. Tra i suoi sali ricordiamo: il CLORURO $Cd\ Cl_2$, che non si scompone a caldo con l'acqua; il SOLFURO DI CADMIO Cd S, massa amorfa gialla, ottenuta trattando la soluzione di un sale di cadmio con acido solfidrico e usata come colore.

IV.

Mercurio.

Simbolo: Hg. Peso atomico: 200,6.

Si trova raramente allo stato libero, più sovente come solfuro nel *cinabro* Hg S, da cui si estrae riscaldando il minerale in presenza di aria: lo zolfo brucia e il mercurio che distilla si condensa in vasi freddi. È l'unico metallo liquido alla temperatura ordinaria, ha un aspetto argenteo e un peso specifico di 13,59. Solidifica a -39°,5 e bolle a 357°; scaldato all'aria si trasforma in ossido mercurico. A caldo è attaccato dall'acido solforico, l'acido nitrico lo scioglie anche a freddo. Si lega con quasi tutti i metalli, salvo il ferro, formando le *amalgame*, di cui alcune sono vere combinazioni chimiche. È velenoso e così pure i suoi sali solubili. Funziona da monovalente nei composti mercurosi e da bivalente in quelli mercurici; il *ione mercuroso* $Hg^{\cdot}$ s'avvicina al ione rameoso, mentre il *ione mercurico* $Hg^{\cdot\cdot}$ ha qualche analogia con il ione cadmio. Trova impiego nell'estrazione dell'oro, nella costruzione dei barometri e dei termometri e nella fabbricazione dei suoi sali.

Tra i composti mercurosi meritano un accenno i seguenti:

Il CLORURO MERCUROSO Hg Cl o *calomelano* si ottiene scaldando il cloruro mercurico con mercurio metallico:

$$Hg\ Cl_2 + Hg = 2\ Hg\ Cl$$

o trattando la soluzione di un sale mercuroso con acido cloridrico, e costituisce una polvere bianca, insolubile in acqua e negli acidi diluiti, che annerisce con ammoniaca, perchè si forma il *cloruro di mercurio-ammonio* $NH_2\ Hg_2\ Cl$ misto a mercurio. Si adopera in medicina come purgativo. Il NITRATO MERCUROSO $Hg\ NO_3$ viene preparato per azione di acido nitrico diluito e freddo su mercurio; la sua soluzione in acqua trattata con idrato sodico lascia precipitare l'OSSIDO MERCUROSO $Hg'_2\ O$, come polvere bruno nera, poco stabile. Non si conosce l'idrato mercuroso.

Dei sali mercurici ricordiamo:

L'OSSIDO MERCURICO $Hg\ O$ od *ossido rosso di mercurio* si ottiene decomponendo con il calore il nitrato mercurico o riscaldando in presenza di aria od anche trattando con idrato di sodio la soluzione di un sale mercurico:

$$Hg + 2\ Na\ OH = Hg\ O + H_2\ O + 2\ Na\ Cl$$

Quello preparato per via secca è rosso e cristallino, altrimenti è amorfo e giallo. Riscaldato a 300° svolge ossigeno (v. a pag 21). Si adopera in medicina e per fabbricare vernici antisettiche. L'idrato mercurico corrispondente non è noto. Il CLORURO MERCURICO o *sublimato corrosivo* $Hg\ Cl_2$ si ottiene come sublimato cristallino riscaldando il solfato mercurico $Hg\ S\ O_4$ con cloruro sodico; si prepara anche sciogliendo il mercurio in acqua regia e svaporando la soluzione. Si scioglie nell'acqua nella proporzione di gr. 7,4 per 100 p. di solvente a 20°; la solubilità è aumentata dalla presenza di cloruro sodico. È velenoso e viene trasformato dalle sostanze riducenti in calomelano e anche in mercurio. È adoperato come energico disinfettante e per la conservazione del legname. Il NITRATO MERCURICO $Hg\ (NO_3)_2$ è ottenuto per azione dell'acido nitrico in eccesso e caldo sul mercurio. Il IODURO MERCURICO $Hg\ I_2$ si prepara per azione di ioduro potassico sopra la soluzione di un sale mercurico e forma una polvere rossa che a 130° ingiallisce. Il SOLFURO MERCURICO $Hg\ S$ si trova in natura allo stato cristallino nel *cinabro* ed è allora colorato in rosso; si prepara scaldando zolfo con mercurio o trattando un sale mercurico in soluzione con idrogeno solforato e si presenta allora come polvere amorfa nera, che per sublimazione diventa rossa e cristallina. Il cinabro si adopera come sostanza colorante.

CAPITOLO XV.

Alluminio e terre rare.

Il gruppo dei *metalli terrosi* o *terre* comprende: l'*alluminio*, lo *scandio*, l'*ittrio*, il *lantanio*, l'*itterbio*, il *gallio*, l'*indio*, il *tallio* e parecchi altri elementi più o meno rari, tra cui il *cerio*, il *praseodimio*, il *samario*, il *gadolinio*, ecc.

I.

Alluminio.

Simbolo: Al. Peso atomico: 27,1.

È assai diffuso in natura solo allo stato di combinazione; si riscontra come ossido di alluminio nel *corindone*, *zaffiro*, *rubino*, ecc., allo stato di silicato nel *caolino*, nei *feldspati*, nell'*argilla* e si trova anche nella *criolite* (fluoruro doppio di alluminio e sodio $3\,Na\,F.\,Al\,F_3$). Si prepara oggi riducendo nell'arco voltaico con del carbone il sesquiossido di alluminio fuso e costituisce un metallo bianco, argenteo, dal peso specifico 2,66, duttile e malleabile, che fonde verso i 660° e brucia con fiamma viva quando è ridotto in polvere. Non si altera all'aria, si scioglie facilmente nell'acido cloridrico e negli alcali caustici con sviluppo di idrogeno. Viene adoperato su vasta scala per la fabbricazione di utensili per cucina, di recipienti per l'industria chimica, di un certo numero di leghe: il *bronzo d'alluminio*, lega di rame e alluminio dal color giallo, il *magnalio*, lega di alluminio e magnesio assai leggera e dura. Ridotto in polvere finissima e mescolato con un ossido metallico, ad es. il sesquiossido di ferro $Fe_2\,O_3$ costituisce la *termite*, la quale si accende facilmente e brucia sviluppando una grande quantità di calore, riducendo contemporaneamente l'ossido metallico:

$$Fe_2\,O_3 + 2\,Al = Al_2\,O_3 + 2Fe$$

La temperatura può salire ad oltre 2000° C.

Ossido di alluminio $Al_2\,O_3$, detto anche *allumina*. Si ottiene riscaldando l'idrato e forma una polvere bianca amorfa, la quale se è ottenuta a temperatura non molto elevata è solubile negli

4 Al + 3 Cu Mn e → 2 Al2 O3 + 3 Cu Mn

acidi. L'idrato $Al(OH)_3$ corrispondente si trova in natura nella *bauxite*, nel *diasporo* e nell'*idrargillite* e si ottiene come massa gelatinosa trattando la soluzione di un sale di alluminio con un idrato o un carbonato alcalino:

$$Al\,Cl_3 + 3\,K\,O\,H = Al\,(O\,H)_3 + 3\,K\,Cl$$

L'idrato di alluminio precipitato di recente ha comportamento acido e basico contemporaneo; infatti si scioglie negli acidi dando i sali di alluminio:

$$Al\,(O\,H)_3 + 3\,H\,Cl = Al\,Cl_3 + 3\,H_2O$$

e negli idrati alcalini dando i metalluminati:

$$Al\,O_3\,H_3 + Na\,O\,H = Al\,O_2\,Na + 2H_2O$$

cioè i sali del *metaidrato di alluminio* $Al\,O_2\,H$ o *acido metalluminico*, che proviene dall'idrato ordinario per eliminazione di una molecola di acqua. L'idrato d'alluminio preparato di fresco si combina con molte sostanze coloranti organiche, formando dei composti insolubili *(lacche)* adoperati in tintoria.

Solfato di alluminio $Al_2\,(SO_4)_3$. — Si ottiene cristallizzato in ottaedri con 18 molecole d'acqua sciogliendo l'idrato d'alluminio nell'acido solforico. Forma con i solfati alcalini dei sali doppi che cristallizzano con 24 molecole di acqua nelle stesse forme cristalline e prendono il nome di *allumi*, così l'*allume comune* o *di rocca* o *potassico* $Al_2\,(S\,O_4)_3 \cdot K_2\,SO_4 + 24\,H_2\,O$ che perde l'acqua di cristallizzazione a 120°. Sostituendo l'alluminio con un altro metallo trivalente (Cr, Mn, Fe ecc.) si ottengono degli altri allumi isomorfi con quello potassico, così ad es. l'*allume di cromo* o solfato doppio di cromo e potassio $Cr_2\,(SO_4)_3 \cdot K_2\,SO_4 + 24H_2O$. Il solfato di alluminio e l'allume di rocca trovano impiego in tintoria come mordenti, nella fabbricazione della carta, ecc.

Azoturo di alluminio Al N. — È ottenuto con il processo Serpek riscaldando a 1800° l'allumina con carbone in una corrente di azoto:

$$Al_2\,O_3 + 3\,C + N_2 = 2\,Al\,N + 3\,CO$$

Trattato con acqua si decompone (vedi a pag. 116) formando allumina e ammoniaca.

$Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 24H_2O$

Silicato d'alluminio. — Allo stato quasi puro forma il *caolino* o *silicato idrato d'alluminio* $Al_2 O_3 . 2 Si O_2 + 2 H_2 O$ e se ricco di sostanze estranee (calce, ossido di ferro, magnesia, ecc.) l' *argilla,* cioè uno dei principali costituenti del terreno. Associato ad altri silicati costituisce un gran numero di minerali, come i *feldspati,* la *leucite,* la *mica,* ecc. Il caolino e l'argilla sono le materie prime dell'industria ceramica per la loro refrattarietà (resistono assai al calore) e plasticità (formano con acqua una pasta che si può foggiare). La *porcellana* si ottiene impastando caolino con feldspato (silicato di alluminio e potassio) e quarzo e riscaldando la massa ad una temperatura sufficiente perchè il quarzo e il feldspato fondano e incorporandosi con il caolino formino una massa vetrificata, compatta, durissima. I *mattoni* e le *tegole* si fabbricano con argille più o meno pure, che si fanno cuocere dopo la formatura; il loro colore rossastro è dovuto alla presenza di ossido di ferro. Le *calci idrauliche,* che con acqua induriscono rapidamente, sono miscele di silicato di alluminio e di ossido di calcio e si ottengono per cottura di calcari contenenti dal 15 al 20°/₀ di argilla. I *cementi* sono costituiti essenzialmente da silicati e alluminati basici di calcio, ottenuti artificialmente calcinando calcari argillosi ricchi di silice mescolati a carbone coke; anche i cementi induriscono in presenza di acqua e formano una polvere grigia o giallognola, pesante, che reagisce con acqua senza sviluppo sensibile di calore.

II.

Elementi delle terre rare.

Si trovano assai raramente in natura. Il *gallio* scoperto dal Lecocq di Boisbaudran e l'*indio* si riscontrano in alcune blende. Il *tallio* accompagna il ferro in alcune piriti e si avvicina ai metalli alcalini. Di maggior importanza è il *cerio* Ce (peso atomico 140,25) che si trova in natura come fosfato nella *monazite* e viene usato, con il *lantanio* La e il *torio* Th, nella fabbricazione delle reticelle Auer, perchè il suo ossido emana una vivissima luce quando è arroventato. Una lega di ferro e cerio è adoperata con il nome di *cerite* per accenditori automatici, poichè urtata violentemente produce delle scintille molto calde.

Altri elementi delle terre rare, quali il *praseodimio* Pr (peso atom. 140,9), sono applicati come coloranti nella fabbricazione della ceramica.

CAPITOLO XVI.

Bismuto.

Simbolo: Bi. Peso atomico: 208,0.

Ha spiccate analogie con l'arsenico e l'antimonio, ma lo si deve considerare come un metallo. Si trova in natura allo stato nativo e più sovente come solfuro nella *bismutina*, da cui si ottiene per riscaldamento con ferro e carbone. Allo stato puro il bismuto è bianco, con riflessi rosei, fragilissimo e il suo peso specifico è di 9,8. Fonde a 269° e brucia a caldo dando l'ossido di bismuto. Si scioglie nell'acido nitrico anche freddo, nell'acido solforico solo a caldo. Forma delle leghe molto fusibili (vedi a pagina 151) (*).

Tra i composti del bismuto ricordiamo: l'OSSIDO DI BISMUTO $Bi_2 O_3$ ottenuto riscaldando l'idrato o il carbonato o il nitrato; l'IDRATO DI BISMUTO $Bi (O H)_3$ polvere bianca con proprietà basiche, preparata per aggiunta di un idrato alcalino alla soluzione di un sale di bismuto; il NITRATO DI BISMUTO $Bi (N O_3)_3$ ottenuto sciogliendo il bismuto nell'acido nitrico è facilmente solubile in poca acqua. I sali solubili di bismuto trattati con molta acqua si separano allo stato basico e diventano allora insolubili nell'acqua, così dal nitrato di bismuto si possono avere i due nitrati basici: $Bi OH (NO_2)_2$ e $Bi (OH)_2 NO_2$, la cui miscela forma il *magistero di bismuto* adoperato in medicina. Il *solfuro di bismuto* $Bi_2 S_3$ si prepara fondendo zolfo con bismuto o trattando una soluzione di un sale di bismuto con acido solfidrico; si scioglie nell'acido nitrico diluito e caldo e non funziona da solfoanidride.

(*) Si chiama *lega eutectica* di più metalli quella che, di tutte leghe formate dagli stessi metalli, fonde a temperatura più bassa; per il bismuto, lo stagno e il piombo, la lega eutectica è quella di Ross, formata da 100 p. di piombo, 100 p. di stagnè e 200 p. di bismuto, la quale fonde a 94° C.

CAPITOLO XVII.

Gruppo dello stagno.

Comprende lo *stagno*, il *piombo* che funzionano da tetravalenti e da bivalenti. Presentano analogie spiccate con il carbonio e il silicio, ma il loro carattere è metallico.

I.

Stagno.

Simbolo: Sn. Peso atomico: 118,7.

Conosciuto sin dalla più remota antichità, lo stagno si trova in natura specialmente come ossido nella *cassiterite,* da cui si estrae per riduzione con carbone ad alta temperatura:

$$Sn\,O_2 + 2\,C = Sn + 2\,CO$$

Possiede un colore bianco argenteo, struttura cristallina e un peso specifico di 7,29; fonde a 232° e distilla verso i 1600° circa. Alla temperatura ordinaria è pieghevole e malleabile, mentre a 200° è fragile.

Oltre al comune stagno bianco, si conosce una modificazione grigia, di densità minore ($\delta = 5,8$) stabile soltanto a bassa temperatura, la quale a 20° C. si trasforma nella modificazione bianca. Lo stagno non si altera all'aria e nell'acqua: si scioglie nell'acido nitrico diluito e freddo, nell'acido cloridrico e nell'idrato sodico a caldo, sviluppando idrogeno; l'acido nitrico caldo lo trasforma in acido metastannico insolubile. Forma due serie di composti: *stannosi* in cui funziona da bivalente e *stannici* nei quali è tetravalente. Per la sua resistenza agli agenti ordinari viene adoperato per ricoprire oggetti di rame e di ferro; in fogli sottili costituisce la *stagnola* che serve per avvolgere le confetture. Entra nella composizione di molte leghe importanti, come il bronzo, il *metallo Britannia* (stagno, antimonio e rame) ecc.

Tra i composti stannosi ricordiamo l'OSSIDO STANNOSO Sn O, a cui corrisponde l'IDRATO STANNOSO $Sn\,(O\,H)_2$ ottenuto come precipitato bianco trattando con un idrato alcalino la soluzione di un sale stannoso: si scioglie nell'idrato di sodio e di potassio formando gli *stanniti* alcalini:

$$Sn\,O_2\,H_2 + 2\,KOH = 2\,H_2\,O + K_2\,Sn\,O_2$$

e funziona quindi da acido molto debole. Il CLORURO STANNOSO $Sn\,Cl_2$, preparato per azione dell'acido cloridrico sullo stagno, è un riduttore energico e in soluzione acquosa si ossida facilmente trasformandosi in cloruro stannico e cloruro stannoso basico $Sn\,Cl\,OH$; si adopera in tintoria. Il SOLFURO STANNOSO $Sn\,S$ si prepara aggiungendo alla soluzione di un sale di stagno dell'idrogeno solforato e costituisce una massa bruna, insolubile nei solfuri alcalini ma solubile nei polisolfuri, perchè si forma il solfuro stannico che è una solfoanidride, ad es. con polisolfuro di potassio si forma il solfometastannato di potassio:

$$K_2\,S + S + Sn\,S = K_2\,Sn\,S_3$$

Dei composti stannici sono principali: l'OSSIDO STANNICO o *biossido di stagno* $Sn\,O_2$, detto anche *anidride stannica*, perchè fuso con soda caustica forma i sali dell'acido metastannico. L'IDRATO STANNICO $Sn\,O_4\,H_4$ non è ben conosciuto, poichè gli alcali precipitano dalle soluzioni dei sali stannici il *metaidrato stannico* $Sn\,O_3\,H_2$, il quale prende pure il nome di *acido metastannico*, perchè si scioglie negli idrati di sodio e di potassio formando i *metastannati*:

$$Sn\,O_3\,H_2 + 2\,K\,O\,H = K_2\,Sn\,O_3 + 2\,H_2\,O$$

Il CLORURO STANNICO $Sn\,Cl_4$ si ottiene come liquido incoloro, fumante all'aria, per azione del cloro sullo stagno o sul cloruro stannoso; con poca acqua si trasforma in una massa cristallina, $Sn\,Cl_4 .\,3\,H_2\,O$, d'apparenza butirrosa (*burro di stagno*). La soluzione in molt'acqua per riscaldamento si decompone:

$$Sn\,Cl_4 + 3\,H_2\,O = Sn\,O_3\,H_2 + 4\,H\,Cl$$

e si forma quindi acido cloridrico e acido metastannico. Il cloruro stannico forma parecchi sali doppi, come il cloruro doppio di stagno e ammonio $Sn\,Cl_4 .\,2\,NH_4\,Cl$ adoperato nella tintura della seta con il nome di *pinksalz*, il quale si può considerare come il sale ammonico dell'*acido clorostannico* $H_2\,Sn\,Cl_6$: massa cristallina fusibile a 28°. Il SOLFURO STANNICO $Sn\,S_2$ si ottiene trattando il cloruro stannico con acido solfidrico allo stato di polvere amorfa, gialla, solubile nei solfuri alcalini dando i solfometastannati:

$$Sn\ S_2 + K_2\ S = K_2\ Sn\ S_3$$

e funziona quindi da solfoanidride. Allo stato cristallino si presenta in lamelle giallo oro, brillanti, adoperate come colore sotto il nome di *oro musivo;* è ottenuto allora riscaldando una miscela di stagno, zolfo e cloruro ammonico.

II.

Piombo.

Simbolo: Pb. - Peso atomico: 207,20

Si trova come minerale in special modo allo stato di solfuro nella *galena*, da cui si estrae per riscaldamento con ferro:

$$Pb\ S + Fe = Pb + Fe\ S$$

oppure per arrostimento del minerale in presenza di un eccesso di aria; il solfuro si trasforma in solfato $Pb\ SO_4$ (con poco ossido $Pb\ O$) che si riduce con carbone:

$$Pb\ S\ O_4 + 2\ C = Pb + SO_2 + 2\ CO$$

aggiungendo della calce e del ferro per allontanare i metalli estranei allo stato di scorie. Il piombo greggio *(piombo d'opera)* si purifica riscaldandolo sino al punto di fusione e separando le schiume superficiali. Ha un colore bianco azzurrognolo e se puro un aspetto lucente, è molle talmente che si taglia con un coltello; il suo peso specifico è 11,37. Fonde a 327° e bolle verso i 1470°; allo stato di polvere minutissima brucia nell'aria. In questa si ossida rapidamente e perde il suo aspetto brillante. L'acqua carbonicata lo trasforma in carbonato alquanto solubile; l'acido cloridrico e solforico lo intaccano poco, perchè formano cloruro e solfato di piombo insolubile; l'acido nitrico lo scioglie trasformandolo in nitrato. I suoi sali sono velenosi. Si usa nella costruzione di serbatoi per acido solforico, di tubazioni e nella preparazione di parecchie leghe. Il piombo funziona da bivalente e da tetravalente; i composti più stabili contengono il piombo bivalente.

Protossido di piombo $Pb\ O$. — Si ottiene scaldando il piombo all'aria oppure decomponendo con il calore il nitrato o il carbonato di piombo e costituisce allora una massa gialla, amorfa, nota in commercio con il nome di *massicot*. Fondendo il massicot

risulta per raffreddamento una massa cristallina gialla rossastra, denominata *litargirio* e adoperata nella preparazione dell'olio di lino cotto per le vernici grasse. Il protossido di piombo è una base discretamente energica e si scioglie alquanto nell'acqua formando l'IDRATO DI PIOMBO $Pb\ (O\ H)_2$ il quale preparasi aggiungendo un idrato alcalino alla soluzione di un sale di piombo. A questo idrato corrispondono i comuni sali di piombo, come il CLORURO $Pb\ Cl_2$, ottenuto trattando la soluzione di un sale di piombo con acido cloridrico o un cloruro solubile; il NITRATO $Pb\ (NO_3)_2$ che risulta dall'azione dell'acido nitrico sul piombo; il CARBONATO $Pb\ CO_3$, ottenuto trattando il nitrato di piombo con un carbonato alcalino o l'acetato di piombo con anidride carbonica: si forma anche dell'idrato di piombo e la miscela $2\ Pb\ CO_3 .\ Pb\ O_2\ H_2$ costituisce la *biacca* o *cerussa,* polvere bianca, finissima, adoperata come colore per la pittura ad olio.

TETROSSIDO DI PIOMBO $Pb_3\ O_4$. — Si prepara scaldando in un mezzo ossidante il carbonato o il solfato di piombo ed è una polvere dal color rosso vivo, che si può considerare come una combinazione del protossido di piombo con il perossido $Pb\ O_2 .\ 2\ Pb\ O$ o meglio come il sale di piombo dell'acido ortopiombico $H_4\ Pb\ O_4$ e perciò lo si chiama anche *ortopiombato di piombo.* Viene adoperato in pittura con il nome di *minio* per le vernici ad olio e per la preparazione di mastici.

BIOSSIDO o *perossido di piombo* $Pb\ O_2$ o *ossido pulce.* — Trattando il minio con acido nitrico diluito, questo scioglie solo il protossido trasformandolo in nitrato e rimane il biossido di piombo allo stato di polvere bruna scura. Cede facilmente ossigeno a caldo, perciò decompone l'acido cloridrico svolgendo cloro; a freddo si ottiene invece il TETRACLORURO DI PIOMBO $Pb\ Cl_4$. Al biossido di piombo corrispondono l'ACIDO ORTOPIOMBICO $H_4\ Pb\ O_4$ e l'ACIDO METAPIOMBICO $H_2\ Pb\ O_3$, conosciuti solo allo stato di sali.

CAPITOLO XVIII.

Gruppo del cromo.

Comprende tre elementi: il *cromo*, il *molibdeno* e il *tungsteno*, i cui ossidi più ossigenati sono analoghi a quelli dello zolfo e vanno considerati come anidridi; gli ossidi meno ossigenati presentano analogie con quelli del ferro e del manganese.

I.

Cromo.

Simbolo: Cr. Peso atomico: 52.

In natura esiste come cromito di ferro nel *ferrocromato* o come cromato di piombo nella *crocoite*. Si ottiene riducendo nel forno elettrico il sesquiossido di cromo con carbone o riscaldando l'ossido di cromo con alluminio in polvere. Allo stato puro ha un color bianco lucente e un peso specifico di 6,8; fonde sopra i 2000°. Si scioglie nell'acido cloridrico e solforico, non nel nitrico e viene utilizzato nell'industria siderurgica per indurire l'acciaio. Forma 4 serie di combinazioni: composti del *ione cromoso* bivalente $Cr^{\cdot\cdot}$, quelli del *ione cromico* trivalente $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, i derivati del *triossido di cromo* e quelli provenienti dal *perossido di cromo*.

I composti cromosi, come il CLORURO $Cr\,Cl_2$, sono instabili e si ottengono per riduzione dei composti cromici, nei quali si trasformano facilmente per ossidazione all'aria. La loro soluzione acquosa è azzurra.

I composti cromici sono invece assai stabili, colorati in violetto e talvolta in verde. Fra essi ricordiamo: l'OSSIDO CROMICO o *sesquiossido di cromo* $Cr_2\,O_3$; è una polvere verdastra ottenuta arroventando il bicromato d'ammonio:

$$(NH_4)_2\,Cr_2\,O_7 = 4\,H_2\,O + N_2 + Cr_2\,O_3$$

o l'anidride cromica, e viene adoperata per colorare le porcellane e il vetro in verde smeraldo. L'IDRATO CROMICO $Cr\,(OH)_3$ si forma come massa gelatinosa verde azzurrognola trattando la soluzione di un sale cromico con idrato ammonico; ha reazione debolmente acida e forma con le basi energiche dei sali detti *cromiti*, come

il *cromito di ferro* $Fe(CrO_2)_2$, corrispondenti al *metaidrato di cromo* CrO_2H. L'idrato di cromo si comporta anche come base debole e dà i sali cromici per azione degli acidi energici; così con acido solforico fornisce il *solfato cromico* $Cr_2(SO_4)_3$, solubile nell'acqua con color violetto, che a 80° diventa verde, perchè il ione cromico $Cr^{\cdots}$ si trasforma in un ione complesso caratterizzato da alcune proprietà particolari. Il solfato di cromo dà con il solfato potassico l'*allume di cromo* $Cr_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 + 24 H_2O$, cristallizzato in ottaedri violetti e adoperato nella concia delle pelli (cuoio al cromo) e in tintoria.

I derivati dell'anidride cromica sono pure molto importanti e corrispondono a quelli forniti dall'anidride solforica. Citiamo fra essi: l'ANIDRIDE CROMICA CrO_3 o *triossido di cromo* che si ottiene trattando una soluzione di bicromato potassico con acido solforico:

$$\underset{\text{bicromato potassico}}{K_2Cr_2O_7} + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O + 2CrO_3$$

e forma aghi rossi, deliquescenti; per riscaldamento l'anidride cromica svolge ossigeno:

$$2\,CrO_3 = Cr_2O_3 + 3\,O$$

per cui funziona da energico ossidante. Non si conoscono l'ACIDO CROMICO H_2CrO_4 e l'acido BICROMICO $H_2Cr_2O_7$ analoghi all'acido solforico e al disolforico, ma sono ben noti i loro sali, cioè i *cromati* e i *bicromati*. I cromati hanno color giallo, sono isomorfi con i solfati e trattati con acidi si trasformano nei corrispondenti bicromati, che posseggono color rosso aranciato; gli alcali fanno passare i bicromati allo stato di cromati. Fra i sali dell'acido cromico è principale il *cromato sodico* Na_2CrO_4, che si prepara scaldando il ferrocromato con carbonato sodico, ossido di calcio e un ossidante (salnitro, aria); forma cristalli giallo-citrini, solubili nell'acqua con reazione alcalina. Trattando il cromato sodico con acido solforico si ottiene il *bicromato sodico* $Na_2Cr_2O_7$, da cui per azione di cloruro potassico risulta il *bicromato potassico* $K_2Cr_2O_7$ in cristalli triclini, rosso aranciati, usato in tintoria come mordente e nell'industria come ossidante.

Il PEROSSIDO DI CROMO o *anidride percromica* Cr_2O_9 non è ancora ben noto e così pure l'ACIDO PERCROMICO $HCrO_5$ corri-

spondente, il quale si forma per azione dell'acqua ossigenata sopra una soluzione acida di bicromato potassico ed è una sostanza dal color azzurro, assai instabile.

II.

Molibdeno e Tungsteno.

In questi ultimi anni hanno preso un'importanza industriale il MOLIBDENO Mo (peso atomico 96,0) e il TUNGSTENO o WOLFRAMIO W (peso atomico 184,0), elementi poco diffusi in natura e adoperati per aumentare la durezza dell'acciaio (acciaio al molibdeno, acciaio al tungsteno per trapani, ferri per tornio). Il tungsteno ridotto in fili sottilissimi è impiegato nelle lampadine elettriche ad incandescenza (lampade a filamento metallico).

Il principale composto del molibdeno è il *triossido di molibdeno* $Mo\ O_3$ con carattere di anidride, poichè reagisce con gli idrati alcalini per formare i sali degli *acidi polimolibdici*, corrispondenti agli acidi polisilicici.

Il composto più importante del tungsteno è invece il *triossido di tungsteno* o *anidride tungstica* $W\ O_3$, solubile negli alcali con formazione dei sali dell'acido tungstico normale $H_2\ W\ O_4$ e degli acidi politungstici, analoghi agli acidi polisilicici.

I tungstati di sodio sono utilizzati come ignifughi.

CAPITOLO XIX.

Gruppo del ferro.

Comprende il *manganese*, il *ferro*, il *nichel* e il *cobalto*. Il manganese segna il passaggio fra il cromo e il gruppo del ferro.

I.

Manganese.

Simbolo: Mn. Peso atomico: 54,93.

Si trova raramente in natura allo stato libero, è più diffuso come ossido nella *pirolusite*, nella *braunite*, ecc. e come carbonato nella *rodocrosite*. Si ottiene accendendo una miscela di alluminio in polvere e ossido di manganese e si presenta come un me-

tallo grigio-rossastro, splendente, più duro del ferro, del peso specifico di 7,9, che fonde verso 1400°. Si ossida all'aria e si scioglie facilmente negli acidi dando i sali manganosi. Presenta alcune analogie con il cloro e dà origine a composti *manganosi* e *manganici*, a derivati dell'*acido manganico* e *permanganico*. Si usa per la preparazione degli acciai al manganese di durezza elevata.

I composti manganosi sono colorati in roseo pallido e contengono il ione bivalente $Mn^{\cdot\cdot}$. Fra essi ricordiamo: il PROTOSSIDO DI MANGANESE $Mn\,O$ a cui corrisponde l'IDRATO MANGANOSO $Mn\,(O\,H)_2$ ottenuto come massa amorfa bianco rossastra trattando la soluzione di un sale manganoso con un idrato alcalino; imbrunisce all'aria, perchè si ossida in IDRATO MANGANICO $Mn\,(O\,H)_3$. Il CLORURO MANGANOSO $Mn\,Cl_2$ si ottiene scaldando il perossido di manganese con acido cloridrico (vedi a pag. 84); il SOLFATO MANGANOSO $Mn\,SO_4$ che cristallizza con 5 o con 7 molecole di acqua; il SOLFURO MANGANOSO $Mn\,S$, colorato in rosa carnicino, preparato dai sali manganosi per trattamento con un solfuro alcalino.

Tra i composti manganici, in cui il manganese è trivalente, accenniamo a: l'OSSIDO MANGANICO o *sesquiossido di manganese* Mn_2O_3 ottenuto arroventando all'aria gli altri ossidi, si trova in natura nella *braunite*; sciolto in acido solforico fornisce il SOLFATO MANGANICO $Mn_2\,(SO_4)_3$. Il BIOSSIDO DI MANGANESE $Mn\,O_2$ costituisce il minerale *pirolusite* e forma una polvere grigio nera, la quale scaldata al rosso svolge ossigeno (vedi a pag. 75); si adopera per produrre il cloro, nelle vetrerie per colorare il vetro e come ossidante.

L'ACIDO MANGANICO $H_2\,Mn\,O_4$ non è conosciuto allo stato libero, ma soltanto sotto forma di sali detti *manganati*. Scaldando al rosso scuro un composto di manganese con carbonato potassico e un sale ossidante (clorato potassico, nitrato di potassio) risulta una massa verde solubile nell'acqua, che contiene il *manganato potassico* $K_2\,Mn\,O_4$, il quale con gli acidi si trasforma nel permanganato potassico $K\,Mn\,O_4$ e la soluzione verde diventa azzurra e poi rosso-violetta, donde il nome di *camaleonte minerale* dato al manganato potassico.

L'ACIDO PERMANGANICO $H\,Mn\,O_4$ analogo all'acido perclorico, non è ben noto; si conosce l'ANIDRIDE PERMANGANICA $Mn_2\,O_7$ o

eptossido di manganese, olio oscuro, instabile ed energico ossidante. Tra i sali dell'acido permanganico è principale il *permanganato potassico* $K\ Mn\ O_4$ il quale forma cristalli rombici, neri con riflessi verde-azzurri metallici, solubili nell'acqua con color rosso-violetto; è un energico ossidante e si adopera nell'industria per la sbianca di diversi corpi e come disinfettante. I permanganati sono isomorfi con i perclorati.

II.

Ferro.

Simbolo: Fe. Peso atomico: 55,84.

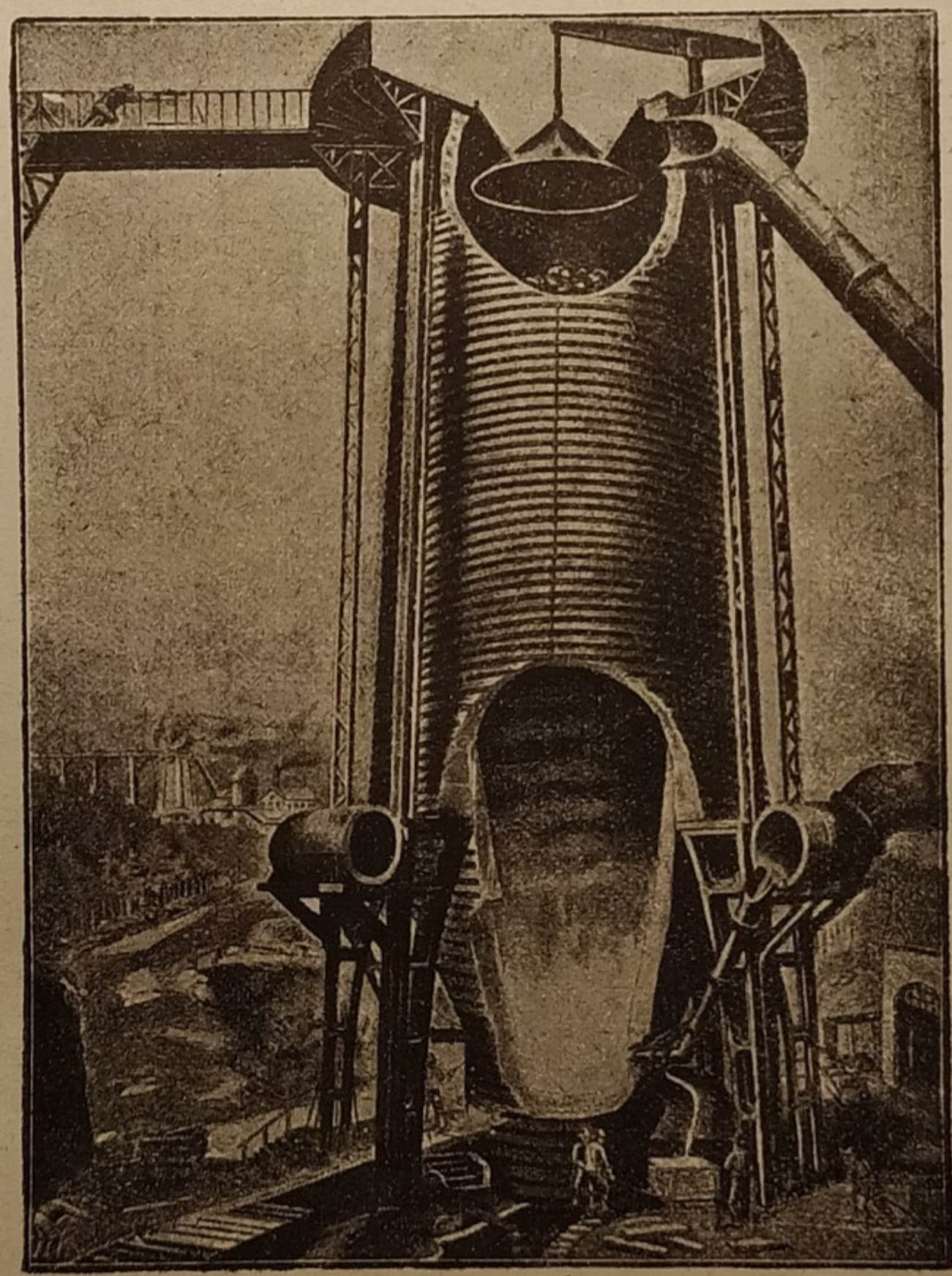


Fig. 24. — Schema di un alto forno.

Conosciuto dai tempi più antichi il ferro si trova raramente sulla crosta terrestre allo stato nativo, in ispecie nelle meteoriti;

è più abbondante come ossido nella *magnetite*, nell'*ematite*, nella *limonite*, come carbonato nella *siderite* e come solfuro nella *pirite*. In Italia i minerali di ferro sono principalmente localizzati nella Valle d'Aosta, nell'isola d'Elba e in Val Camonica nella Lombardia. La metallurgia del ferro o *siderurgia* si basa sulla riduzione degli ossidi di ferro con carbone ad alta temperatura, eliminando le impurità con speciali fondenti (silice o calce viva), che le trasformano in scorie di facile separazione. La riduzione del minerale di ferro si compie arroventando dapprima questo all'aria (per eliminare H_2O, As, S, ecc. e per ossidare l'ossido ferroso difficilmente riducibile) e poi riscaldandolo in grandi forni a tino, detti *alti forni*, con un fondente e del carbone coke, alternando uno strato della miscela di minerale e di fondente (miscela chiamata *letto di fusione*) con uno strato di carbone. Accendendo il carbone e iniettando alla base del forno dell'aria, avvengono le seguenti reazioni: dapprima l'anidride carbonica formatasi per combustione del carbone nella parte inferiore del forno, attraversando gli strati sovrastanti di carbone, si riduce in ossido di carbonio; questo riduce l'ossido di ferro in ferro metallico spugnoso:

$$Fe_2O_3 + 3\,CO = 2\,Fe + 3\,CO_2$$

il quale scendendo verso la base del forno scioglie del carbone, diventa più fusibile e cola all'esterno formando la GHISA o *ferraccio*, contenente dal 1,5 al 6 % di carbonio, oltre a piccole quantità di silicio, manganese, zolfo, fosforo, ecc. Essa è fragile, facilmente fusibile e si distingue in *ghisa bianca* e in *ghisa grigia*. La prima, assai dura, fondente a 1100-1200°, dal peso specifico di 7,5-7,7, contiene quasi tutto il carbonio allo stato di carburo di ferro Fe_3C; la seconda, dall'aspetto grigio lucente, con struttura granulare, non malleabile, fondente a 1200-1300°, dal peso specifico di 6,8-7,15 contiene la maggior parte del carbonio allo stato di grafite. La ghisa grigia, per la maggior fluidità assunta quando è fusa, è adoperata per essere colata in stampi e serve alla fabbricazione di numerosi oggetti; la ghisa bianca, meno adatta per il getto, è utilizzata per la preparazione dell'acciaio e del ferro dolce, i quali si ottengono per decarburazione parziale o totale.

L'ACCIAIO contiene dal 0,20 al 2,30 % di carbonio, ha una

tinta argentina, una struttura granulare finissima, fonde a 1300-1800°; è assai duro, tenace, elastico e subisce la *tempera* (indurisce per riscaldamento a temperatura inferiore ai 900° e per successivo raffreddamento rapido). Si otteneva una volta lavorando direttamente il minerale di ferro (*), ma attualmente viene preparato affinando la ghisa bianca con la *pudellazione* (agitazione), riscaldandola in forni a contatto dell'aria e mantenendola in continua agitazione affinchè l'ossigeno dell'aria possa bruciare il carbonio. L'operazione si arresta quando il tenore in carbonio è sceso al valore desiderato. In grande quantità l'acciaio è oggi preparato con il processo Bessemer (1855) o con il metodo Thomas e Gilchrist (1880), oppure con quello Martin (1865).

Il processo ideato da Enrico Bessemer consiste nell'iniettare una corrente di aria compressa nella ghisa fusa, posta in un recipiente di ferro, mobile, a forma di pera, detto *convertitore* e rivestito internamente di argilla silicea refrattaria. Colla combustione del carbonio, del silicio (contenuto nella ghisa e ceduto dal rivestimento), dello zolfo e del fosforo (ambedue impurità assai dannose) si eleva la temperatura e dal recipiente escono delle fiamme, le quali vengono osservate spettroscopicamente (**) per ricercare l'ossido di carbonio, la cui scomparsa indica la fine della decarburazione. Allora si aggiunge della ghisa a titolo noto di carbone e dopo pochi minuti l'acciaio è

(*) Oggi si prepara l'acciaio direttamente dai minerali di ferro con i forni elettrici introdotti dallo Stassano, dal Keller e da altri nella siderurgia con ottimo successo.

(**) È noto che un fascio di luce bianca passando attraverso ad un prisma di vetro si rifrange e si decompone in tutte le luci monocromatiche che lo costituiscono, ottenendosi lo *spettro continuo*, che si distende dal rosso (colore corrispondente all'onda meno rifrangibile) al violetto (colore corrispondente all'onda più rifrangibile) passando per l'aranciato, il giallo, il verde, l'azzurro e il turchino. Se invece di luce bianca si esamina attraverso ad un prisma la luce emessa dai gas incandescenti, si osserva uno spettro oscuro con alcune linee lucenti colorate, di posizione fissa, caratteristiche per ogni gas, cioè si osserva lo *spettro di emissione*. Così lo spettro della fiamma gialla del sodio contiene solo una linea gialla chiara e quello della fiamma porporina del potassio presenta due linee chiare, una nell'estremo rosso e l'altra nell'estremo violetto. Su questo fatto si fonda l'*analisi spettrale* ideata nel 1859 da Bunsen e Kirchhoff, che permette di determinare le sostanze osservando il loro spettro d'emissione mediante lo *spettroscopio*, apparecchio costituito da un prisma e da un canocchiale di osservazione, attraverso al quale si esamina lo spettro d'emissione della sostanza da studiare, ottenuto riscaldando la sostanza con una fiamma non luminosa e conducendo la luce emessa attraverso al prisma. Si possono in tal modo scoprire quantità piccolissime di elementi, come un tre milionesimo di milligramma di sodio

pronto. Per eliminare maggiormente il fosforo, Thomas e Gilchrist sostituiscono al rivestimento siliceo *acido* di Bessemer (acido, perchè ricco di acido silicico) un rivestimento *basico* formato da magnesia e aggiungono alla ghisa della calce viva: in questo modo il fosforo della ghisa si trasforma in fosfato di calcio

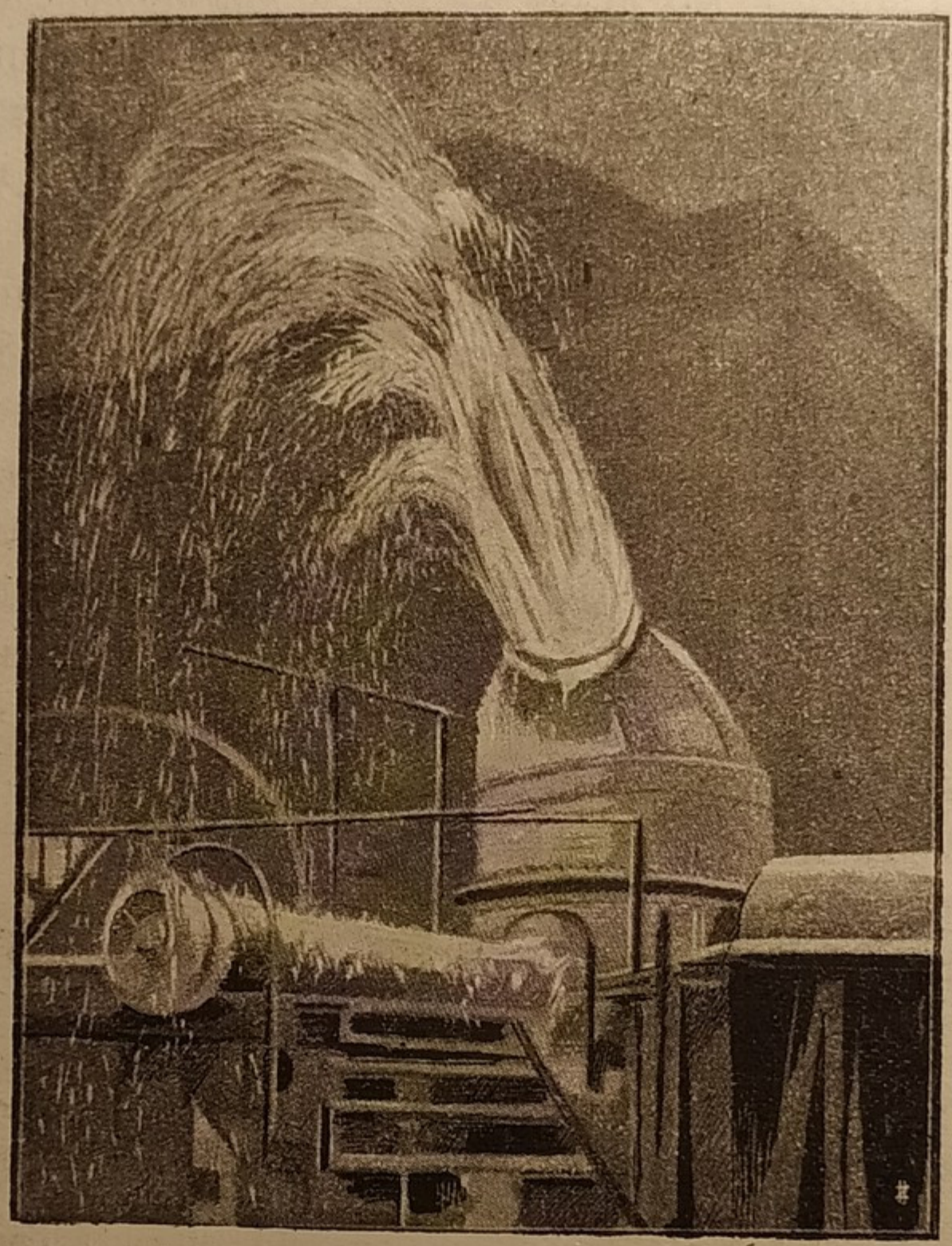


Fig. 25. — Convertitore Bessemer.

e passa nelle scorie, che ridotte in polvere vengono utilizzate come concime con il nome di *scorie Thomas*. La decarburazione della ghisa si compie d'altronde come nel processo precedente. Con il metodo Martin, molto adoperato, si fonde la ghisa con la quantità di ferro dolce necessaria per ottenere il tenore in carbonio richiesto dall'acciaio.

Si prepara anche l'*acciaio di cementazione* carburando opportunamente il ferro dolce con il riscaldare gli oggetti in casse ripiene di carbone in polvere. Gli *acciai speciali* contengono, oltre al carbonio, piccole quantità di altri elementi che ne modificano le proprietà rendendoli più adatti a determinati usi,

così si preparano degli acciai al manganese, al cromo, al tungsteno, al nichel, ecc.

Il FERRO DOLCE contiene solo il 0,02-0,6 di carbonio e si prepara decarburando quasi completamente la ghisa con i processi descritti per l'acciaio. Fonde solo a temperature altissime (1800°-2300°) e non si lascia temperare.

Allo stato chimicamente puro il ferro può ottenersi per elettrolisi della soluzione di cloruro ferroso in presenza di cloruro ammonico o riducendo a caldo l'ossido di ferro in una corrente di idrogeno; possiede allora un color bianco argenteo, un peso specifico di 7,84 ed è molto duttile e malleabile. Ottenuto per riduzione con l'idrogeno a temperature inferiori ai 440° si accende a contatto dell'aria *(ferro piroforico)*.

Si conoscono tre modificazioni allotropiche del ferro: a temperature inferiori ai 740° C. esiste la modificazione α detta pure *ferrite*, cristallizzata nel sistema monometrico, magnetica, poco dura; fra 740° e 860° il ferro si presenta nella modificazione β, anch'esso cristallizzato nel sistema monometrico, ma duro, non magnetico e incapace di sciogliere il carbonio; sopra 860° esiste il ferro γ, tenero, non magnetico, buon solvente del carbonio che può separarsi per raffreddamento allo stato di grafite o di carburo di ferro Fe_3C o *cementite;* questo composto è assai duro e si decompone nei suoi elementi a 680° per ricostituirsi a temperature inferiori. Le varie proporzioni di ferrite, cementite e grafite hanno grande influenza sulla struttura e sulle proprietà dei diversi acciai.

Il ferro non viene decomposto dall'aria secca e dall'acqua priva di anidride carbonica, ma lasciato all'aria umida *arrugginisce* per formazione di idrato ferrico. Scaldato all'aria si trasforma in tetrossido di ferro. Decompone l'acqua al calor rosso svolgendo idrogeno; si scioglie facilmente nell'acido cloridrico e solforico. Forma due ioni semplici: il *ione ferroso* $Fe^{\cdot\cdot}$ quasi incoloro, in cui il ferro è bivalente e il *ione ferrico* $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ anch'esso incoloro (*), oltre a parecchi ioni complessi.

(*) I sali ferrosi sono però colorati in verde e ciò si spiega ammettendo in essi la presenza di una traccia di ioni ferrici, che formano con gli ioni ferrosi dei composti intermedi verdi. I sali ferrici, pur contenendo il ione ferrico incoloro, sono colorati in giallo o in rosso bruno, poichè contengono sempre dell'idrato ferrico colloidale, che possiede tale colorazione.

Tra i composti ferrosi, analoghi a quelli del magnesio, ricordiamo: l'OSSIDO FERROSO $Fe\ O$ o *protossido di ferro*, a cui corrisponde l'IDRATO FERROSO $Fe\ (O\ H)_2$ ottenuto come massa gelatinosa verdognola trattando la soluzione di un sale ferroso con un idrato alcalino; all'aria si ossida in idrato ferrico colorato in rosso bruno. Il SOLFATO FERROSO $Fe\ SO_4 + 7\ H_2\ O$ o *vetriolo verde* si ottiene in prismi monoclini sciogliendo il ferro nell'acido solforico diluito o arroventando la pirite $Fe\ S_2$ per trasformarla nel solfuro ferroso $Fe\ S$, che si ossida all'aria umida; scaldato a 300° diventa anidro, si altera all'aria in solfato ferrico basico. Si usa in tintoria, per fabbricare l'inchiostro nero, come disinfettante economico. Il CARBONATO FERROSO $Fe\ CO_3$ forma il minerale *siderite* e si scioglie nell'acqua carbonicata, passando allo stato di BICARBONATO FERROSO $Fe\ (H\ CO_3)_2$.

I composti ferrici, che presentano qualche analogia con quelli dell'alluminio, si formano per ossidazione dei sali ferrosi corrispondenti, in cui si trasformano per riduzione (*). L'OSSIDO FERRICO o *sesquiossido di ferro* $Fe_2\ O_3$ si trova in natura nell'*ematite* e si ottiene arroventando l'idrato ferrico o calcinando i sali ferrici; costituisce una polvere rosso bruna, usata come colore minerale con il nome di *rosso inglese* o *minio di ferro* o *colcotar*. L'IDRATO FERRICO $Fe\ (O\ H)_3$ costituisce la ruggine e si ottiene come massa gelatinosa rosso bruna trattando con un idrato alcalino la soluzione di un sale ferrico; precipitato di recente si scioglie nel cloruro ferrico e si ottiene una soluzione colloidale colorata in rosso sangue. Si scioglie negli acidi formando i sali ferrici, come il CLORURO FERRICO $Fe\ Cl_3$ o *percloruro di ferro* che si prepara per azione di un ossidante (cloro, acido nitrico) sul cloruro ferroso ed è adoperato in medicina come emostatico. L'OSSIDO FERROSO-FERRICO o *tetrossido di ferro* $Fe_3\ O_4$ forma la

---

(*) Si dà il nome di *ossidazione* non solo all'addizione di ossigeno ad un elemento o ad una sostanza (vedi pag. 76) ma anche al passaggio di un elemento da una valenza a quella superiore; così si chiama ossidazione la trasformazione del cloruro ferroso in cloruro ferrico per azione del cloro: $Fe\ Cl_2 + Cl = Fe\ Cl_3$ nel qual caso il ferro bivalente passa allo stato di trivalente.

Parimenti per *riduzione* si intende non solo l'eliminazione parziale o completa dell'ossigeno contenuto in un composto (vedi pag. 72), ma anche il passaggio di un elemento da una valenza a quella inferiore; così è detta riduzione la trasformazione del cloruro ferrico in cloruro ferroso per azione dell'idrogeno nascente: $Fe\ Cl_3 + H = Fe\ Cl_2 + H\ Cl$.

magnetite e si ottiene scaldando il ferro in una corrente di vapor acqueo; è il più stabile degli ossidi del ferro.

Si conoscono pure alcuni derivati dell'ACIDO FERRICO $H_2 Fe O_4$, come il *ferrato potassico* $K_2 Fe O_4$, ottenuto scaldando della limatura di ferro con nitrato potassico e isomorfo con il solfato potassico. Non si conosce però bene l'acido ferrico nè la sua anidride $Fe O_3$.

III.

Nichel.

Simbolo: Ni. Peso atomico: 58,68.

Esiste in natura come arseniuro nella *nichelina* Ni As e più abbondantemente come silicato nella *garnierite,* da cui si ottiene per riduzione con carbone e un fondente basico. Si fonde molto sovente il minerale per ottenere una *metallina* (*) ricca di nichel, che si lavora con il processo Mond e Langer, riducendola a 300° con idrogeno e trattandola poscia con ossido di carbonio: si forma il nicheltetracarbonile $Ni (CO)_4$, il quale a 180° si decompone lasciando il nichel puro. Si raffinano talvolta le metalline per via elettrolitica. Il nichel ha un aspetto bianco argenteo, lucente, un peso specifico di 8,9; fonde verso i 1500° ed è assai duttile e malleabile. Non si altera all'aria alla temperatura ordinaria, si scioglie lentamente nell'acido cloridrico e solforico, meglio nel nitrico. I suoi sali sono alquanto velenosi. Si adopera il nichel per fare monete, vasellame da cucina, molte leghe caratterizzate da un color bianco argenteo, come il packfong (rame, zinco e nichel); si impiega ancora per ricoprire alcuni metalli di facile alterazione, ad es. il ferro (ferro nichelato) e per la preparazione di acciai speciali molto duri (acciaio al nichel).

Dei suoi composti accenniamo: l'OSSIDO DI NICHEL Ni O ottenuto scaldando l'IDRATO DI NICHEL $Ni (O H)_2$ il quale si forma come massa verde trattando la soluzione di un sale di nichel con un idrato alcalino. Il SOLFATO DI NICHEL $Ni SO_4$ si prepara sciogliendo il nichel o l'idrato nell'acido solforico e cristallizza con 7 molecole di acqua. Il NICHELTETRACARBONILE $Ni (CO)_4$ è un liquido incoloro che si prepara facendo passare ossido di car-

---

(*) Si chiama *metallina* o *matta* il metallo molto impuro proveniente da una prima lavorazione dei minerali.

bonio su nichel ridotto; bolle inalterato a 43° e mescolato con aria esplode a 60° separando nichel e ossido di carbonio.

IV.

Cobalto.

Simbolo: Co. Peso atomico; 58,97.

Si trova in natura come arseniuro nella *smaltina* e come solfoarseniuro nella *cobaltina;* si ottiene in modo analogo al nichel. Allo stato puro è un metallo lucente, bianco con riflessi rossastri, il suo peso specifico è 8,5. Fonde verso i 1600° e non si altera all'aria; si scioglie lentamente nell'acido cloridrico e solforico, con facilità nell'acido nitrico. Viene adoperato per preparare alcune leghe, ad es. gli acciai al cobalto. Funziona da bivalente nei composti cobaltosi e da trivalente nei composti cobaltici.

Fra i primi composti, generalmente rosei se cristallizzati o in soluzione e azzurri se anidri, ricordiamo: l'ossido COBALTOSO Co O, polvere grigioverde adoperata per colorare il vetro e la porcellana in azzurro; il CLORURO DI COBALTO ottenuto sciogliendo l'ossido nell'acido cloridrico. Meno noti sono i composti cobaltici che derivano dall'ossido COBALTICO $Co_2 O_3$.

I sali di cobalto formano con l'ammoniaca dei composti contenenti dei cationi complessi e indicati in generale con il nome di COBALTOAMINE. Sono combinazioni variamente colorate, ad es. il *cloruro esammincobaltico* $Co (NH_3)_6 Cl_3$ ottenuto per azione del cloruro ammonico e dell'ossigeno sul cloruro di cobalto sciolto in ammoniaca (Werner e Miolati). Composti analoghi sono pure dati dal platino, cromo e rame (*).

(*) Lo studio di questi composti complessi ha permesso di giungere ad una conoscenza più profonda della valenza; A. Werner ha dimostrato che, oltre alle *valenze principali* misurate rispetto alla capacità di saturazione dell'idrogeno, l'atomo possiede pure delle *valenze secondarie* le quali determinano l'unione degli atomi, le cui valenze principali furono già saturate, con altri atomi o con intere molecole. Si spiega in questo modo la formazione dei sali complessi forniti principalmente da quei metalli poco elettropositivi che dànno origine a composti di stabilità relativa.

CAPITOLO XX.

Gruppo del platino.

Comprende oltre al *platino*, il *rutenio*, il *rodio*, il *palladio*, l'*osmio* e l'*iridio* i quali si trovano in natura principalmente allo stato nativo.

I.

Platino.

Simbolo: Pt. Peso atomico: 195,2.

È contenuto allo stato libero nelle sabbie quarzifere di alcune località (Urali, California, ecc.) e lo si estrae per levigazione e successiva depurazione chimica. Ha color bianco argenteo e un peso specifico di 21,48; non si altera all'aria, si scioglie a freddo solo nell'acqua regia, a caldo è intaccato dal fosforo, dai cianuri, dai solfuri e da molti altri composti. È molto duttile e malleabile e fonde verso i 1760°; viene adoperato per la fabbricazione di utensili chimici, in gioielleria, ecc. Il *nero di platino* è formato da platino molto suddiviso e nero e si prepara per riduzione da una soluzione di cloruro di platino. La *spugna di platino* si prepara calcinando il cloroplatinato di ammonio. Forma due serie di composti: quelli *platinosi* in cui è bivalente e quelli *platinici*, più stabili, in cui funziona da tetravalente.

Dei primi è importante il CLORURO PLATINOSO $Pt\ Cl_2$, polvere verde ottenuta scaldando a 200° l'acido cloroplatinico, capace di unirsi ai cloruri alcalini dando dei sali doppi della formola $Pt\ Cl_2 . 2K\ Cl$ che si possono considerare come i sali dell'*acido cloroplatinoso* $H_2\ Pt\ Cl_4$.

Fra i composti platinici principali ricordiamo: l'ACIDO CLOROPLATINICO $H_2\ Pt\ Cl_6$ $(+ 6\ H_2\ O)$ in cristalli rosso bruni, ottenuti sciogliendo il platino nell'acqua regia; per riscaldamento moderato in una corrente di cloro forniscono il TETRACLORURO DI PLATINO $Pt\ Cl_4$. L'acido cloroplatinico viene adoperato nella analisi chimica perchè precipita il potassio e l'ammonio allo stato di cloroplatinati gialli, poco solubili in acqua e insolubili in alcool, come il cloroplatinato di ammonio $(N\ H_4)_2\ Pt\ Cl_6$.

CAPITOLO XXI.

Elementi inattivi.

Parlando dell'azoto atmosferico (vedi a pag. 112) abbiamo accennato all'esistenza in esso dell'argo e di altri elementi che chiamammo *inattivi;* questo nome proviene dalla loro indifferenza verso gli altri elementi, coi quali non si poterono ancora combinare. Gli elementi inattivi sinora noti sono: l'argo, l'elio, il cripto, il neo e lo xeno. Essi si riscontrano in proporzioni molto piccole nell'aria, di cui 100 volumi contengono:

argo	0,93236	volumi
elio	0,00540	"
neo	0,00181	"
cripto	0,0000049	"
xeno	0,00000059	"

Sono tutti gas incolori, inodori, con punto di liquefazione molto basso, che non si combinano con nessun altro elemento dimostrandosi *non valenti* (cioè con valenza zero); la mancanza di affinità chimica si attribuisce alla monoatomicità della loro molecola. Si ottengono oggi come residuo della liquefazione dell'aria.

L'ARGO (Simbolo: Ar. Peso atomico: 39,88) è il più importante e fu scoperto nel 1894 da Rayleigh e Ramsay analizzando l'azoto atmosferico. Si estrae da questo, facendolo passare sopra magnesio rovente: si forma azoturo di magnesio $Mg_3 N_2$ e l'argo rimasto libero viene purificato per liquefazione e successiva distillazione frazionata. È un gas che segue bene le leggi dello stato gasoso, liquefa a -186° C. e solidifica a -188°; fornisce uno spettro caratterizzato da linee nel rosso e nell'azzurro.

L'ELIO (Simbolo: He. Peso atomico: 4,00), riscontrato fin dal 1868 nella fotosfera del sole, si trova nell'aria, in parecchie sorgenti di acque e di idrocarburi gasosi, in alcuni minerali di uranio, dai quali si isola per riscaldamento; si ottiene pure nella degradazione del radio. È, dopo l'idrogeno, l'elemento più leggero (d = 0,137 rispetto all'aria) e liquefa a -268°. Viene utilizzato per la sua leggerezza e ininfiammabilità per riempire gli areostati e i dirigibili in sostituzione dell'idrogeno.

Gli altri elementi inattivi sono meno importanti. Attraversati da una scarica elettrica diventano assai luminosi: il neo emana ad es. una luce gialla dorata; basandosi su questa proprietà il Claude ha costruito delle lampade elettriche che consumano pochissima energia.

CAPITOLO XXII.

Elementi radioattivi.

Radioattività. — Nel 1896 il Becquerel aveva osservato che i sali di uranio emettono spontaneamente, cioè senza previa eccitazione, una radiazione capace, come i raggi Röngten, di agire sulle lastre fotografiche, di ionizzare i gas e di destare la fluorescenza, anche attraverso a sostanze non trasparenti alla luce. Tali raggi vennero chiamati *raggi Becquerel*, la proprietà di una sostanza di emettere questi raggi fu detta *radioattività* e le sostanze dotate di tale proprietà vennero chiamate *radioattive*. La radioattività è una proprietà caratteristica di alcuni elementi, non viene alterata dalla natura della combinazione chimica in cui essi sono uniti, ma non si mantiene inalterata, poichè gli elementi radioattivi, molto ricchi di energia, sono assai instabili e si trasformano spontaneamente, liberando la loro energia sotto forma di radiazioni, in una serie di altri elementi di decrescente radioattività sino a che questa si esaurisce: si forma allora un elemento chimico non più radioattivo. La durata di vita degli elementi radioattivi è variabile, da pochi millesimi di secondi per taluni di essi a spazi di tempo della lunghezza di periodi geologici per altri. Le radiazioni emesse durante queste trasformazioni sono di tre tipi:

I) *Raggi* α, costituiti da atomi di elio carichi di elettricità positiva e animati da una velocità di circa 50.000 km. al secondo; poco penetranti, deviati dalla calamita e capaci di ionizzare rapidamente i gas.

II) *Raggi* β, formati da elettroni negativi, moventisi con la velocità di circa 300.000 km. al secondo, molto penetranti, deviati dalla calamita in senso opposto ai raggi precedenti.

III) *Raggi* γ, simili ai raggi *X* di Röngten, cioè dovuti non più a particelle materiali, ma a vibrazioni dell'étere cosmico

II. TABELLA degli

	Radiazione emessa	Peso atomico
Uranio	5.10^9 anni	238,2
		$\alpha \downarrow$?
Uranio X	24.6 giorni	234,2
		$\beta \downarrow$
Uranio X_2	?	234,2
		$\beta \downarrow$
Uranio II	10^6 anni	234,2
		$\alpha \downarrow$
Ionio	10^5 anni	230,2
		$\alpha \downarrow$
Radio	2000 anni	226,0
		$\alpha \downarrow$
Niton	3.86 giorni	222,4
		$\alpha \downarrow$
Radio A	3 minuti	218,4
		$\alpha \downarrow$
Radio B	26.7 minuti	214,4
		$\beta \downarrow$
Radio C_1	19.5 minuti	214,4
		$\beta \downarrow$ α
Radio C'	10^{-6} secondi	214,4
		$\alpha \downarrow$
Radio D	16 anni	210,4
		$\beta \downarrow$
Radio E	5 giorni	210,4
		$\beta \downarrow$
Radio F	136 giorni	210,4
		$\alpha \downarrow$
Radio G	inattivo	206,4

	Radiazione emessa	Peso atomico
Attinio	?	226,4
		$\beta \downarrow$
Radioattinio	19.5 giorni	226,4
		$\alpha \downarrow$
Attinio X	10.2 giorni	222,4
		$\alpha \downarrow$
Emanazione	3.9 secondi	218,4
		$\alpha \downarrow$
Attinio A	0.002 secon.	214,4
		$\alpha \downarrow$
Attinio B	36.1 minuti	210,4
		$\beta \downarrow$
Attinio C	2.15 minuti	210,4
		$\alpha \downarrow$
Attinio D	7.4 minuti	206,4
		$\beta \downarrow$
Attinio E	inattivo	206,4

Radio C_2	1.4 minuti	210,4
		$\beta \downarrow$?

elementi radioattivi.

	Radiazione emessa	Peso atomico
Torio	3.10^{10} anni	232,4
		$\alpha \downarrow$
Mesotorio I	5.5 anni	228,4
		$\beta \downarrow$
Mesotorio II	6.2 ore	228,4
		$\beta \downarrow$
Radiotorio	2 giorni	228,4
		$\alpha \downarrow$
Torio X	3.7 giorni	224,4
		$\alpha \downarrow$
Emanazione	53 secondi	220,4
		$\alpha \downarrow$
Torio A	0.14 secondi	216,4
		$\beta \downarrow$
Torio B	10.6 ore	212,4
		$\beta \downarrow$
Torio C_1	55 minuti	212,4
		$\beta \downarrow$ $\searrow \alpha$
Torio C_2	10^{-11} sec.di	212,4
		$\alpha \downarrow$
Torio D_2	?	208,4
		$\beta \downarrow$
Torio E	inattivo	208,4

Torio D_1 3.1 m.ti 208,4

$\beta \downarrow$

?

II. TABELLA degli elementi radioattivi.

	Radiazione emessa	Peso atomico
Uranio	5.10^9 anni	238,2
	α ↓ ↘ ?	
Uranio X	24.6 giorni	234,2
	β ↓	
Uranio X_2	?	234,2
	β ↓	
Uranio II	10^6 anni	234,2
	α ↓	
Ionio	10^5 anni	230,2
	α ↓	
Radio	2000 anni	226,0
	α ↓	
Niton	3.86 giorni	222,4
	α ↓	
Radio A	3 minuti	218,4
	α ↓	
Radio B	26.7 minuti	214,4
	β ↓	
Radio C_1	19.5 minuti	214,4
	β ↓ ↘ α	
Radio C'	10^{-6} secondi	214,4
	α ↓	
Radio D	16 anni	210,4
	β ↓	
Radio E	5 giorni	210,4
	β ↓	
Radio F	136 giorni	210,4
	α ↓	
Radio G	inattivo	206,4

	Radiazione emessa	Peso atomico
Attinio	?	226,4
	β ↓	
Radioattinio	19.5 giorni	226,4
	α ↓	
Attinio X	10.2 giorni	222,4
	α ↓	
Emanazione	3.9 secondi	218,4
	α ↓	
Attinio A	0.002 secon.	214,4
	α ↓	
Attinio B	36.1 minuti	210,4
	β ↓	
Attinio C	2.15 minuti	210,4
	α ↓	
Attinio D	7.4 minuti	206,4
	β ↓	
Attinio E	inattivo	206,4

Radio C_2	1.4 minuti	210,4
		β ↓ ?

	Radiazione emessa	Peso atomico
Torio	3.10^{10} anni	232,4
	α ↓	
Mesotorio I	5.5 anni	228,4
	β ↓	
Mesotorio II	6.2 ore	228,4
	β ↓	
Radiotorio	2 giorni	228,4
	α ↓	
Torio X	3.7 giorni	224,4
	α ↓	
Emanazione	53 secondi	220,4
	α ↓	
Torio A	0.14 secondi	216,4
	β ↓	
Torio B	10.6 ore	212,4
	β ↓	
Torio C_1	55 minuti	212,4
	β ↓ ↘ α	
Torio C_2	10^{-11} sec.di	212,4
	α ↓	
Torio D_2	?	208,4
	β ↓	
Torio E	inattivo	208,4

Torio D_1	3.1 m.ti	208,4
		β ↓ ?

analoghe a quelle della luce, però di minor lunghezza di onda; non vengono deviati dalla calamita e sono assai penetranti.

Queste radiazioni rendono fluorescenti il platinocianuro di bario, il solfuro di zinco, sono capaci di provocare delle reazioni chimiche (trasformano l'ossigeno in ozono, impressionano le lastre fotografiche), fanno diventare buoni conduttori i gas (cioè liberano gli ioni contenuti nelle loro molecole), distruggono i tessuti animali posti a breve distanza (da qui la loro applicazione in medicina).

A seconda della radiazione emessa si hanno due specie di degradazione atomica negli elementi radioattivi; se si eliminano i raggi α si genera un elemento il cui peso atomico è diminuito di 4 o di un multiplo di 4 (ogni particella α di elio ha il peso atomico 4), così dall'uranio si passa al radio:

$$\begin{array}{ccccc} U & = & Ra & + & 3\,He \\ 238 & & 226 & & 3 \times 4 \end{array}$$

se invece si eliminano i raggi β, la cui massa è insignificante (circa 1700 volte più piccola di quella di un atomo di idrogeno) si ottiene un elemento dalle proprietà diverse, ma avente lo stesso peso atomico di quello da cui proviene.

Si conoscono fino ad oggi circa 30 elementi radioattivi, dal peso atomico molto alto, i quali si fanno provenire dalla degradazione dell'uranio o del torio; essi sono raggruppati nella Tabella II, nella quale è pure indicato il loro peso atomico probabile, la durata media della vita di ciascun termine, la natura della radiazione emessa quando esso si trasforma nell'elemento successivo. Dalla serie dell'uranio deriva forse una serie laterale che comprende l'attinio e i suoi prodotti. Gli elementi radioattivi sono relativamente diffusi in natura, ma sempre in piccole quantità; si riscontrano in molti minerali, in parecchie sorgenti minerali (Nasini), nell'acqua del mare, ecc.

Serie dell'uranio. — L'URANIO (simbolo U, peso atomico 238,2) si trova in natura allo stato di ossido nella *pechblenda* ed è un metallo duro, pesante, che si lega con l'acciaio e forma due serie di sali, quelli corrispondenti all'*ossido uranoso* $U\,O_2$ e quelli che derivano dall'*anidride uranica* $U\,O_3$ analoga all'anidride cromica. I composti più importanti sono quelli contenenti il radicale bivalente *uranile* UO_2 (proveniente dall'acido uranico

H_2UO_4), come il *nitrato di uranile* $UO_2(NO_3)_2 + 6\,H_2O$ in cristalli fluorescenti giallo-verdastri. L'uranio libera incessantemente delle radiazioni α (due atomi di elio per ogni atomo di uranio) e si trasforma in BREVIO o *uranio X*, il cui prodotto di degradazione è forse il IONIO, scoperto nel 1906 dal Booltwood e che rassomiglia assai al torio. Dal ionio si passa al RADIO (simbolo Ra, peso atomico 226,0) scoperto nel 1898 dai coniugi Curie e dal Bémont, sempre associato ai minerali di uranio e assai diffuso in natura, ma in quantità estremamente piccole. L'elemento è bianco, lucente, annerisce all'aria ossidandosi, decompone l'acqua formando l'ossido corrispondente, fonde verso i 700° e presenta una spiccata analogia con i metalli alcalino terrosi: il suo solfato $RaSO_4$ è meno solubile in acqua del solfato di bario. Colora la fiamma in rosso carminio e sviluppa 118 calorie per ogni gr. e per ogni ora. Per emissione di radiazioni α si trasforma in NITON o *emanazione del radio* (simbolo Nt, peso atomico 222,4) gas incoloro, che liquefa a -153° ed è forse un gas inattivo rassomigliante allo xeno. Dal niton, per liberazione di una parte della sua energia, si ottengono successivamente altri elementi radioattivi, indicati nella tabella II, fra cui il RADIO D o *radiopiombo*, sempre associato al piombo da cui si separa con difficoltà, il RADIO F o *polonio* il cui prodotto di disintegrazione, chiamato RADIO G, è inattivo ed è forse il piombo.

Serie del torio. — Il TORIO (simbolo Th, peso atomico 232,4) si trova come fosfato nella *monazite*, come silicato nella *thorite* ed è un metallo poco diffuso che appartiene al gruppo dello stagno; funziona da tetravalente. Viene adoperato, allo stato di *nitrato* $Th(NO_3)_4$, nella fabbricazione delle reticelle per l'incandescenza a gas, ideate nel 1880 da Auer von Welsbach. Esse sono formate da un tessuto a maglia di cotone o di seta artificiale che si immerge in una soluzione di nitrato di torio (contenente pure 1-2% di nitrato di cerio) e si arroventa: il nitrato si decompone nell'*ossido di torio* ThO_2, il quale per riscaldamento emana una luce assai viva e più o meno bianca.

Dal torio, per liberazione graduale della sua energia, derivano successivamente altri elementi radioattivi, come il MESOTORIO I, che si riscontra nei residui della fabbricazione del torio ed è molto simile al radio, il RADIOTORIO analogo al radio, l'EMANA-

ZIONE DEL TORIO dalla vita assai breve, ecc. sino al TORIO E inattivo, la cui natura chimica è ancora ignota.

Serie dell'attinio. — L'ATTINIO, scoperto nel 1899 dal Debierne, è ancora poco noto; lo si riscontra nei minerali di uranio per cui si crede che derivi da questo. Ha analogie con il lantanio e il calcio. L'ATTINIO X è simile al torio X e l'EMANAZIONE DELL'ATTINIO al niton; nulla si sa ancora sul prodotto finale inattivo o ATTINIO E.

Costituzione elettronica della materia. — Lo studio delle sostanze radioattive ha condotto a ritenere che il loro atomo costituisca un sistema complesso posto in uno stato di equilibrio instabile, il quale tende a passare poco a poco allo stato stabile liberando gradualmente l'energia che contiene sotto forma di radiazioni (*). Si crede che questi sistemi stabili, poveri di energia, siano rappresentati dagli elementi non radioattivi, ma dopo che si è riscontrato (Campbell, 1907) una radioattività nel potassio e nel rubidio, viene da taluno considerata la radioattività come un fenomeno generale, per cui gli elementi supposti stabili sono in realtà degli elementi radioattivi che si evolvono con lentezza estrema.

Le trasformazioni degli elementi radioattivi — prime prove materiali di un processo di continua evoluzione della materia — conducono a ritenere come possibile l'ipotesi della unità della materia già enunciata dal Prout (vedi a pag. 62). Poichè le particelle che costituiscono i raggi β per la loro massa estremamente piccola si possono considerare come semplici cariche elettriche negative, cioè come *elettroni* (vedi a pag. 52) e poichè questi elettroni appaiono anche nella elettrizzazione di tutti i gas rarefatti, nell'incandescenza dei metalli, ecc., il Thomson ritiene che essi sono costituenti ordinari della materia e per conseguenza che la natura della materia è l'elettricità. Secondo la *teoria della costituzione elettronica della materia* l'atomo non è più indivisibile, ma risulta formato da un sistema di elettroni negativi che gravitano in strati concentrici attorno ad un nucleo centrale

(*) L'energia liberata da un atomo radioattivo nella sua disgregazione è grandissima; un volume di niton sviluppa 3 milioni di calorie di più di quelle liberate nell'esplosione di un egual volume di miscela tonante.

estremamente piccolo carico positivamente (formato da particelle positive associate a qualche elettrone negativo in modo che la somma algebrica delle cariche elettriche risulti positiva). Dal numero degli elettroni esterni dipendono la valenza degli elementi (variabile con il crescere o il diminuire del numero degli elettroni stessi), le proprietà chimiche e quelle fisiche che sono funzione periodica del peso atomico, mentre le trasformazioni radioattive sono legate ai cambiamenti che avvengono nel nucleo. Non si conosce ancora il numero assoluto degli elettroni che costituiscono il sistema atomico e quale sia il costituente comune contenuto oltre ai vari elettroni, in tutti gli atomi degli elementi; alcuni non sono alieni dall'ammettere che esso sia l'elio, dal momento che questo elemento si forma costantemente nelle trasformazioni radioattive.

PARTE TERZA

CHIMICA ORGANICA

CAPITOLO XXIII.

Generalità.

Analisi elementare. — Come dicemmo a pagg. 67 e 141, con il nome di *composti organici* si intendono tutte le combinazioni del carbonio con gli altri elementi; esse sono ordinariamente costituite da carbonio, idrogeno, ossigeno e azoto, combinati fra loro in rapporto vario; contengono talvolta cloro, zolfo, fosforo, arsenico, ferro, magnesio, ecc. Si decompongono per riscaldamento lasciando un residuo carbonioso; quelli contenenti azoto emanano talvolta un odore di unghia bruciata. Tutte forniscono per combustione dell'anidride carbonica.

Per caratterizzare una sostanza organica è necessario, dopo averla isolata e purificata, ricercare quali elementi entrano a far parte del composto e poi effettuare l'*analisi elementare*, cioè determinare la quantità degli elementi che lo compongono. Riferendoci soltanto al carbonio, idrogeno, azoto e ossigeno, si opera facendo bruciare la sostanza organica nell'ossigeno: il carbonio e l'idrogeno forniscono rispettivamente anidride carbonica e acqua, l'azoto si svolge allo stato libero.

Per il *dosaggio del carbonio e dell'idrogeno* si adopera un tubo di vetro poco fusibile, lungo 90 cm., chiuso ad una estremità, in cui si introduce uno strato di 42-45 cm. di ossido di rame

di recente arroventato e perfettamente secco, poi una piccola capsulina di porcellana contenente gr. 0,3-0,5 della sostanza mescolata con ossido di rame e si fa seguire una spirale di rame. Il tubo è unito da una parte, mediante un rubinetto di vetro, (v. fig. 26) ad un gasometro contenente ossigeno e dall'altra estremità è legato ad un tubo fatto a *U* contenente cloruro di calcio anidro (per fissare l'acqua formatasi nella combustione) e poi a un recipiente a bolle contenente una soluzione di idrato potassico (per fissare l'anidride carbonica). Scaldando convenientemente, la sostanza brucia a spese dell'ossigeno dell'ossido di rame; verso la fine si fa passare una corrente di ossigeno per facilitare la combustione e trasportare negli apparecchi di assorbimento i prodotti gasosi della combustione. Pesando il tubo a cloruro

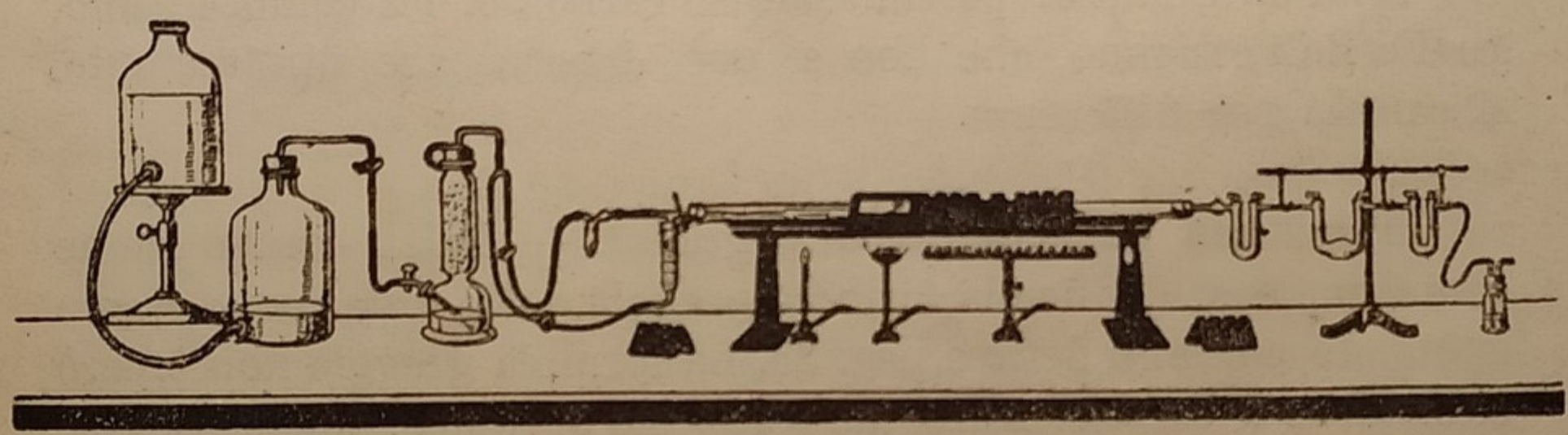


Fig. 26. — Apparecchio per l'analisi elementare.

Da sinistra a destra: gasometro per l'ossigeno che si depura nella colonna di lavaggio seguente e penetra nel tubo a combustione riscaldato fortemente da lampade a gas; fanno seguito gli apparecchi destinati all'assorbimento dell'anidride carbonica e dell'acqua.

di calcio e quello contenente la potassa caustica si ottiene la quantità di acqua e di anidride carbonica formate e da qui il tenore in idrogeno e in carbonio della sostanza. Se nella combustione si sono formati degli ossidi di azoto essi vengono ridotti dalla spirale di rame rovente e l'azoto messo in libertà sfugge inassorbito.

La *determinazione dell'azoto* si può compiere con il metodo del Dumas o con quello di Will e Warrentrapp. Secondo il primo si opera in un tubo di vetro poco fusibile, chiuso da una parte, in cui si pone del bicarbonato sodico o del carbonato magnesiaco, in seguito dell'ossido di rame, la sostanza mista a ossido di rame e una spirale di rame metallico. Il tubo si può unire con una campanella graduata, capovolta su mercurio e contenente una soluzione di potassa caustica. Scaldando il tubo

nella parte contenente il carbonato di magnesio, si svolge per decomposizione di questo dell'anidride carbonica, che scaccia tutta l'aria dall'apparecchio. Messo allora in comunicazione il tubo con la campanella graduata si riscalda la sostanza: l'anidride carbonica che si svolge viene assorbita dalla potassa caustica, gli ossidi d'azoto sono ridotti dalla spirale di rame e l'azoto libero si raccoglie nella campanella. Noto il suo volume è facile calcolarne il peso e conoscere quindi il tenore in azoto della sostanza.

Il metodo Will e Warrentrapp, oggi poco usato, si basa sul fatto che parecchie sostanze organiche (salvo quelle che contengono l'azoto legato all'ossigeno, ecc.) svolgono ammoniaca per riscaldamento con un alcale, per esempio con calce sodata (miscela di soda caustica e calce viva).

Nota la quantità percentuale di carbonio, idrogeno e azoto, quella dell'ossigeno, che non si può determinare direttamente, si calcola per differenza.

Struttura dei composti organici. — Dalla composizione centesimale si deduce la formola greggia della sostanza in esame operando come fu detto a pag. 33. La formola greggia non è però sufficiente a caratterizzare un composto organico, poichè vi sono sostanze organiche che contengono gli stessi atomi riuniti in identiche proporzioni e sono nondimeno dotate di proprietà differenti.

Si chiamano *isomeri* quei composti che pur avendo la stessa composizione centesimale ed egual peso molecolare, cioè una formola greggia identica, sono fra loro diversi e *isomeria* vien detto il fenomeno, il quale si spiega supponendo che gli atomi siano legati nella molecola di ogni isomero in modo diverso. Così ad es. alla formola greggia $C_5 H_{12}$ corrispondono tre sostanze diverse: il pentano bollente a 38°, l'isopentano che bolle a 31° e il tetrametilmetano bollente a 9°,5 e quindi gasoso alla temperatura ordinaria; si deve ammettere che i 5 atomi di carbonio e i 12 atomi di idrogeno di questi composti siano distribuiti in modo diverso nelle loro molecole, cioè che queste siano rappresentate da formole di struttura differenti.

Per determinare la formola di struttura — la sola che può quindi caratterizzare la sostanza organica — si ammette con il Kekulè, che:

1°. Gli atomi di carbonio funzionano sempre da tetravalenti (*) e si possono unire direttamente gli uni agli altri saturandosi reciprocamente per una, due o tre valenze;

2°. Gli atomi o i gruppi atomici che saturano le valenze di un atomo di carbonio non possono mutare la loro posizione senza modificare le proprietà della sostanza.

Si deduce che gli atomi di carbonio possono essere legati fra loro mediante un *legame* semplice o doppio o triplo, come nelle formole:

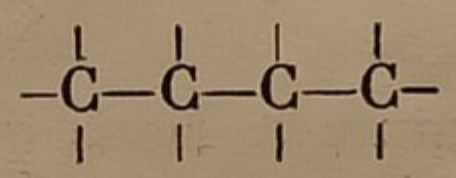
$$H_3\,C - C\,H_3\,;\; H_2\,C = CH_2\,;\; HC \equiv CH$$

le quali si scrivono anche semplicemente:

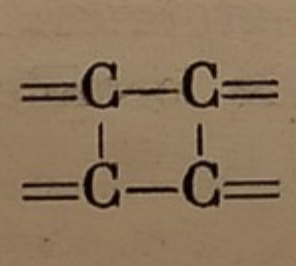
$$H_3\,C\,.\,CH_3\,;\; H_2\,C : CH_2\,;\; HC \,\vdots\, CH$$

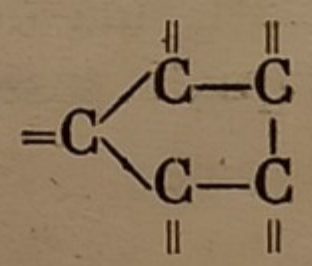
sostituendo alle lineette che rappresentano il legame uno, due o tre puntini.

Gli atomi di carbonio unendosi fra loro formano le cosidette *catene,* le quali possono essere *aperte* o *chiuse* in forma di anello. Nelle catene aperte, chiamate anche *diritte,* il primo e l'ultimo atomo di carbonio non sono direttamente uniti fra loro:

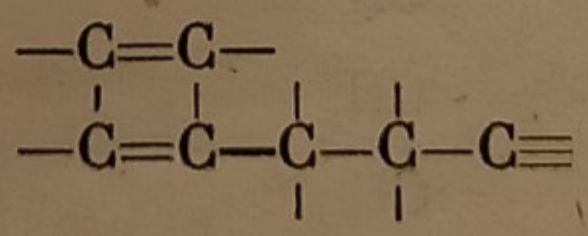


Nelle catene chiuse invece tutti gli atomi di carbonio sono uniti fra loro, formando un anello chiuso, come negli esempi seguenti:





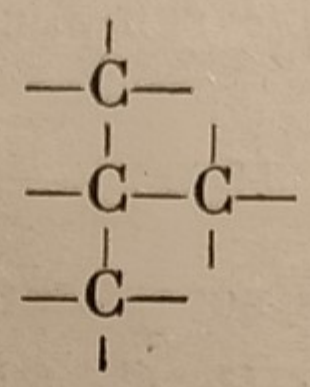
Una catena aperta, che si trova unita ad una catena chiusa, prende il nome di *catena laterale*:



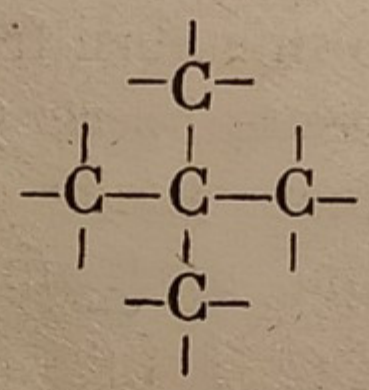
I composti organici, che posseggono gli atomi di carbonio legati fra loro secondo lo schema di catena aperta sopracitato,

(*) Il carbonio è sempre tetravalente nell'ossido di carbonio CO, in cui l'ossigeno non funziona da bivalente bensì da tetravalente, come in altri composti.

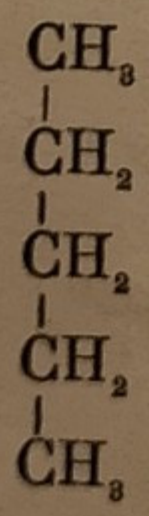
in cui ogni atomo di carbonio intermedio è legato contemporaneamente con due soli atomi dello stesso elemento, si dicono a *struttura binaria* o *normale* e si indica tale costituzione preponendo al loro nome la lettera *n*. Si dicono invece a *struttura terziaria* e si prepone al nome il prefisso *iso* quando un atomo di carbonio è contemporaneamente unito a tre altri atomi di carbonio, come nello schema:



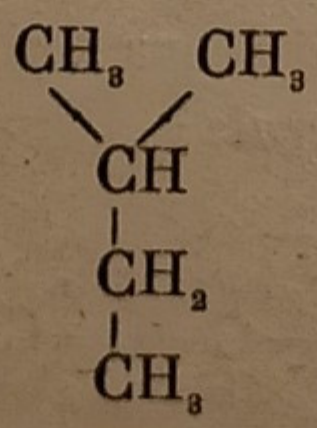
e a *struttura quaternaria* quando un atomo di carbonio trovasi contemporaneamente legato a quattro atomi di carbonio:



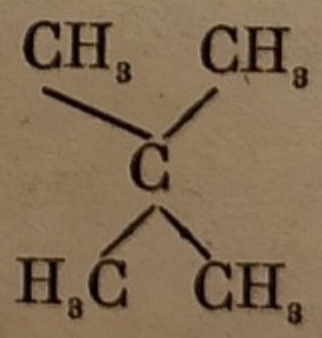
La formola di struttura ci lascia quindi vedere da che dipendano le diverse proprietà degli isomeri. Così alla formola grezza $C_5 H_{12}$ corrispondono come dicemmo tre isomeri, cioè tre sostanze di egual composizione centesimale e della identica grandezza molecolare, ma dotate di proprietà fisiche e chimiche molto diverse, le quali posseggono le formole di struttura seguenti:



n - pentano



isopentano



tetrametilmetano

Nel pentano normale si ha una struttura binaria, nell'isopentano una struttura terziaria e nel terzo isomero, il tetrametilmetano, una struttura quaternaria.

Per semplificare la scritturazione delle formole di costituzione si adoperano le *formole razionali*, in cui è indicato il modo di riunione dei gruppi che caratterizzano il composto chimico; così la formola greggia dell'alcool etilico è $C_2 H_6 O$, quella di struttura: $CH_3 — CH_2 — OH$ e quella razionale: $C_2 H_5 OH$, in cui è indicato l'ossidrile — OH caratteristico degli alcoli.

Nomenclatura dei composti organici. — Ancor oggi il nome dei composti organici si riferisce alla sostanza da cui provengono, tenendo conto del gruppo a cui appartengono o della loro costituzione; ma per evitare ogni confusione il Congresso chimico di Ginevra (1892) ha fondato una nomenclatura ufficiale, secondo la quale il nome dei composti organici proviene da quello degli idrocarburi fondamentali, ai quali si possono riferire. Tale nomenclatura è però ancor poco seguita e noi l'indicheremo man mano.

Classificazione dei composti organici. — Attualmente i numerosissimi composti organici si raggruppano nelle seguenti tre serie: serie GRASSA, serie CICLICA e gruppo delle SOSTANZE A COSTITUZIONE IGNOTA, il quale comprende quindi le sostanze non ancora ben classificate.

La serie grassa, detta anche *alifatica* o *dei derivati del metano*, comprende i composti in cui gli atomi di carbonio sono disposti in catena aperta; ad essa appartengono i grassi, donde il suo nome. La serie ciclica comprende i composti contenenti gli atomi di carbonio disposti in catena chiusa e si divide in due sottogruppi:

I) Il gruppo dei composti *isociclici*, in cui la catena è formata tutta da atomi di carbonio, e fra essi sono principali i *derivati del benzene* o *composti aromatici*.

II) Il gruppo dei composti *eterociclici*, la cui catena è formata da atomi di carbonio e da atomi di altri elementi: ossigeno, zolfo, selenio, azoto, fosforo, ecc.

Passeremo in rapida rassegna le principali sostanze che costituiscono queste serie.

CAPITOLO XXIV.

Serie grassa.

IDROCARBURI. — Gli idrocarburi o carburi di idrogeno sono le sostanze da cui si possono far derivare tutti i composti organici. Quelli appartenenti alla serie grassa possono essere *saturi* se gli atomi di carbonio sono legati fra loro da una sola valenza e *non saturi* se gli atomi di carbonio sono legati fra loro da valenze doppie o triple. Le valenze libere sono naturalmente saturate da atomi di idrogeno.

Idrocarburi saturi. — Ad essi corrisponde la formola generale $C_n H_{2n+2}$ in cui n è un numero variabile e si chiamano anche *paraffine* per la loro debole affinità chimica. Gli idrocarburi contenenti da 1 a 4 atomi di carbonio sono gasosi, quelli che ne contengono da 5 a 15 sono liquidi, i superiori sono solidi. Si trovano in natura come componenti essenziali del petrolio (*) e si formano nella distillazione secca del legno, del litantrace, del bitume. Sinteticamente si ottengono con vari metodi, ad es. per azione dell'idrogeno sui derivati alogenici degli idrocarburi stessi, così dal ioduro di etile $C_2 H_5 I$ si ottiene l'etano:

(*) Il petrolio greggio od *olio minerale* o *nafta* si presenta come un liquido più o meno bruno, dall'odore speciale, che sgorga alla superficie terrestre o spontaneamente o mediante pozzi trivellati, specialmente nella Romania, a Baku (Russia), nella Pensilvania e da noi a Velleja, Salsomaggiore, ecc. Per distillazione frazionata dal petrolio si ottengono i seguenti prodotti:

		punto di ebollizione	densità
petroli leggeri	etere di petrolio	40°—70°	0,635—0,660
	gasolina	70° - 80°	0,660—0,667
	benzina	80°—100°	0,667—0,707
	ligroina	100°—120°	0,707—0,725
petrolio per illuminazione		150°—300°	0,753 - 0,764
mazut o oli pesanti	oli lubrificanti	sopra 300°	0,744—0,858
	olio di paraffina	—	0,858—0,959
coke di petrolio		—	—

Dall'olio di paraffina si separa per distillazione la *vaselina*, massa bianca butirrosa e la *paraffina*, massa bianca, translucida, usata per la fabbricazione delle candele e dei cerini. La paraffina viene anche estratta dall'*ozocherite* o *cera fossile* e dal catrame ottenuto nella distillazione delle ligniti, degli schisti bituminosi, ecc.

$$C_2 H_5 I + H_2 = C_2 H_6 + HI$$

In generale questi idrocarburi sono insolubili nell'acqua, si infiammano facilmente e per la loro stabilità reagiscono difficilmente con le altre sostanze.

Metano CH_4 o *gas delle paludi.* — È il primo termine della serie e costituisce un gas abbondante in natura; esala dal terreno per esempio a Baku (Mar Caspio), si trova nelle miniere di carbon fossile, nei luoghi paludosi, ove vi sono sostanze organiche in putrefazione, nel gas illuminante, ecc. Si prepara facendo passare ossido di carbonio e idrogeno su nichel ridotto, riscaldato a 250° (vedi nota a pag. 72):

$$CO + 3 H_2 = H_2 O + CH_4$$

È un gas incoloro, senza sapore e quasi inodoro; liquefa a -164° e brucia facilmente con fiamma poco luminosa; mescolato

---

Idrocarburi paraffinici si trovano anche nel gas illuminante, cioè nei prodotti gasosi ottenuti per distillazione secca del litantrace. Il gas illuminante, preparato per la prima volta dal Murdoch (1792) e introdotto nel 1810 nella illuminazione pubblica, si ottiene riscaldando a temperature molto elevate (800°-1000°) il litantrace entro storte di terra refrattaria *A*, arroventate da un focolare centrale (v. figura 27). Per decomposizione ignea del carbon fossile si forma del carbone coke, del carbone di storta che rimangono nelle storte e prende origine gran copia di sostanze gasose, le quali sfuggono per tubi appositi che si rinversano in un tubo orizzontale *B*, ripieno a metà di acqua, chiamato *bariletto*. Le sostanze gasose, gorgogliando nell'acqua, si raffreddano e abbandonano una certa quantità di catrame e di ammoniaca; la parte rimanente di queste due impurezze si allontana obbligando il gas a circolare negli *scrubbers C* e *D* contenenti dell'acqua, ove l'ammoniaca si scioglie; l'acqua ammoniacale si raccoglie nella fossa *H*. Per allontanare l'acido solfidrico e l'anidride carbonica, altre impurezze dannose formatesi nella distillazione, si fa penetrare la corrente gasosa nel depuratore chimico *E*, contenente una miscela porosa di calce spenta e solfato ferroso (miscela di Laming) e il gas così depurato si raccoglie nel gasometro I.

Il gas illuminante contiene all'incirca in volume:

idrogeno	48 0[0
anidride carbonica	2 »
metano	38 »
ossido di carbonio	7 »
etilene	3 »
idrocarburi aromatici	1 »

In media un quintale di litantrace dà 28 metri cubi di gas illuminante, 68 kg. di coke, 1,5 kg. di carbone di storta, 6 kg. di catrame e 6 kg. di acque ammoniacali.

Prodotti analoghi al gas di carbon fossile si ottengono nella distillazione secca del legno e delle ligniti.

con aria forma il *grisou*, che esplode per accensione. Nei luoghi ove esso esce dal terreno viene adoperato come gas illuminante.

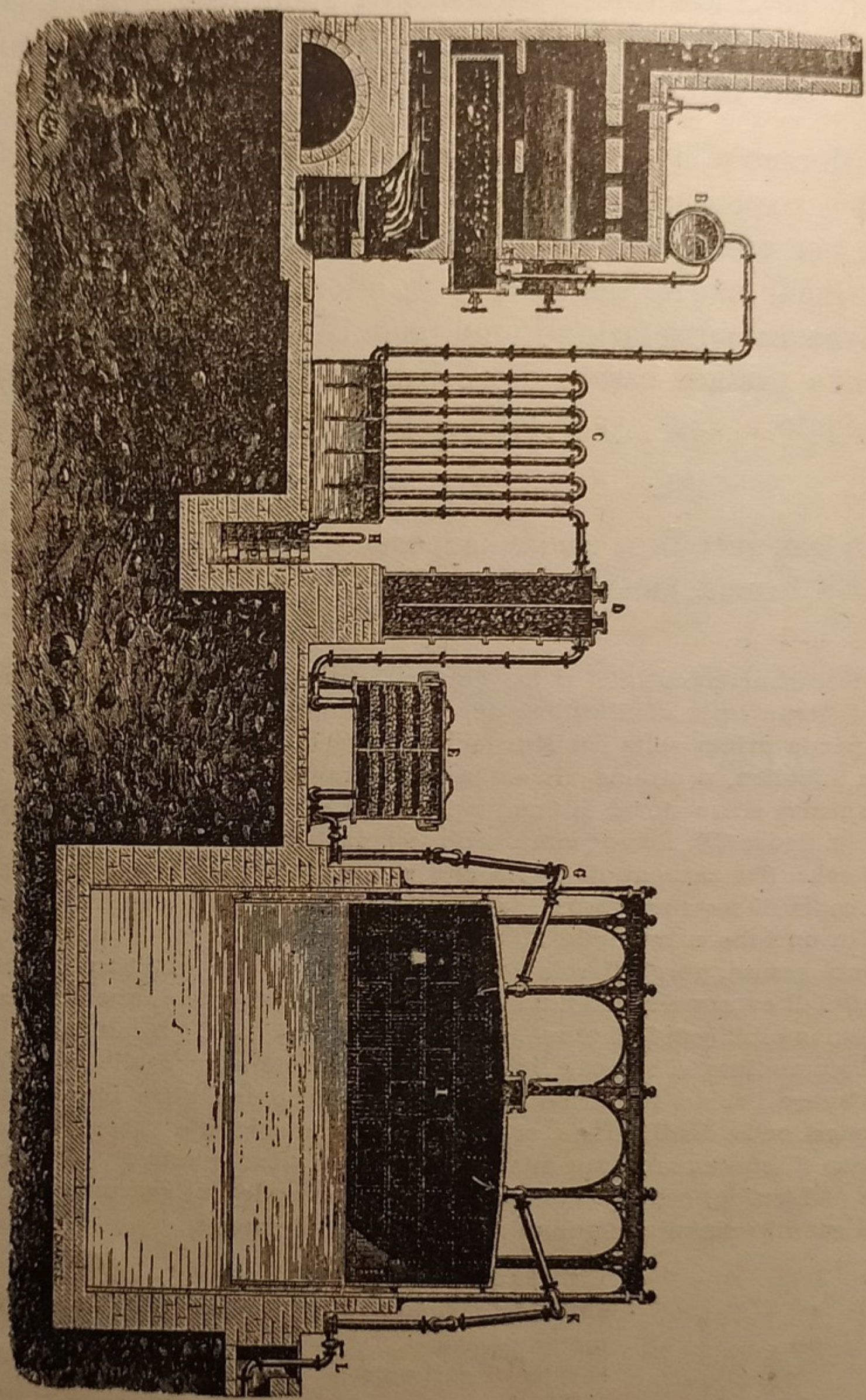


Fig. 27. — Figura dimostrativa di una officina di gas illuminante

Gli omologhi (*) del metano sono: l'ETANO $C_2 H_6$ oppure

(*) Esaminando le formole greggie CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}... si vede che ciascun termine della serie differisce dal termine precedente e da quello che lo segue per un gruppo CH_2. Una serie di composti a struttura analoga, i cui termini differiscono fra loro per un gruppo CH_2 contenuto in più o in meno, dicesi *omologa*

con aria forma il *grisou*, che esplode per accensione. Nei luoghi ove esso esce dal terreno viene adoperato come gas illuminante.

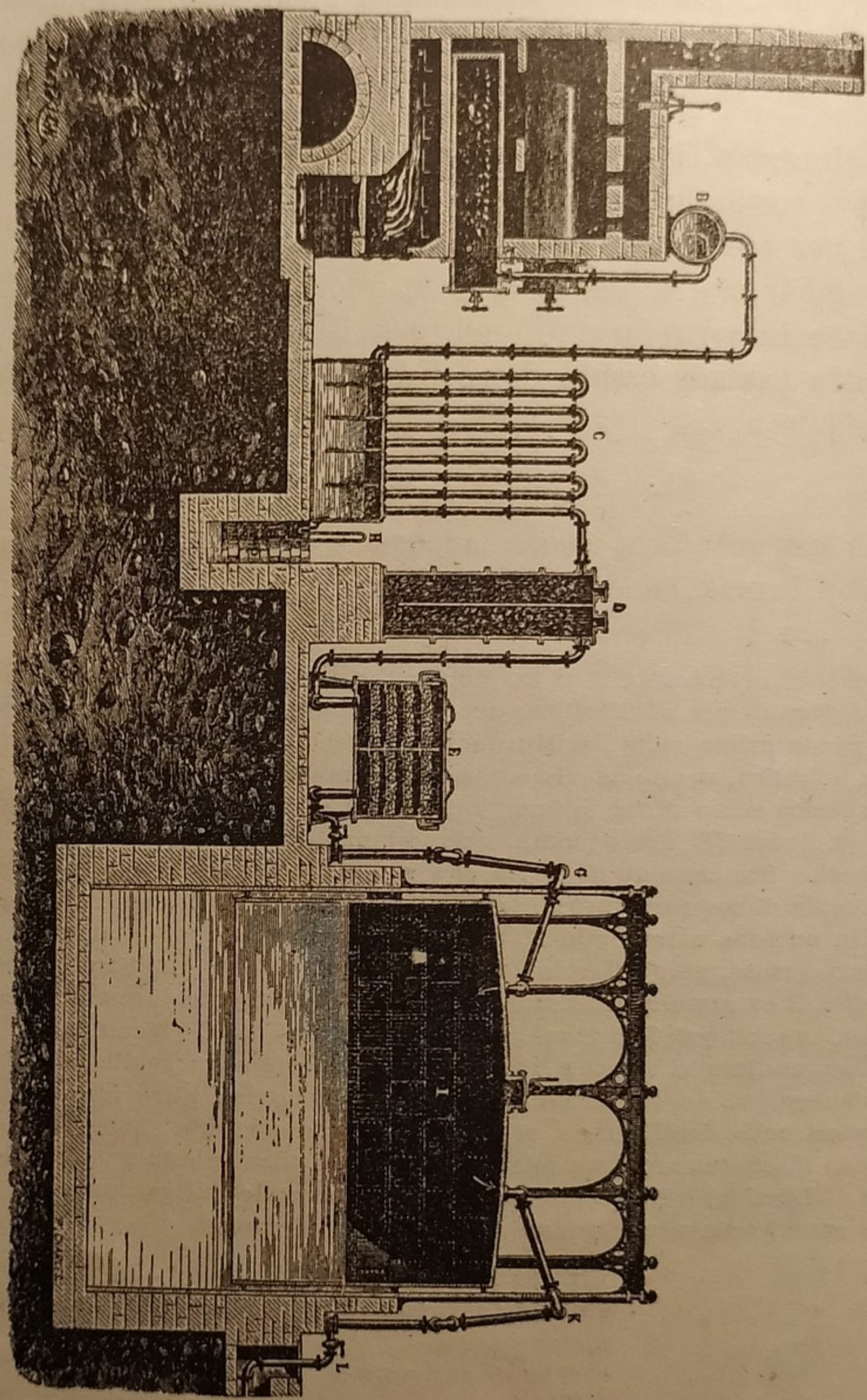
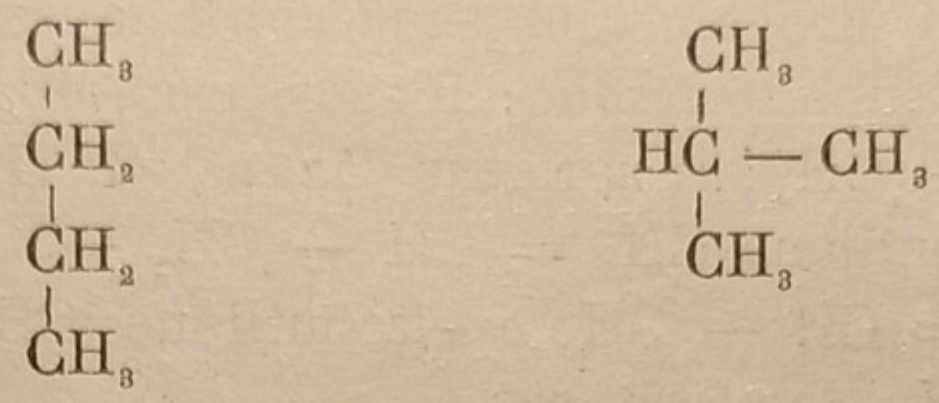


Fig. 27. — Figura dimostrativa di una officina di gas illuminante

Gli omologhi (*) del metano sono: l'ETANO C_2H_6 oppure

(*) Esaminando le formole greggie CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}... si vede che ciascun termine della serie differisce dal termine precedente e da quello che lo segue per un gruppo CH_2. Una serie di composti a struttura analoga, i cui termini differiscono fra loro per un gruppo CH_2 contenuto in più o in meno, dicesi *omologa*

$CH_3 - CH_3$, il PROPANO $C_3 H_8$ o anche $CH_3 - CH_2 - CH_3$, il BUTANO $C_4 H_{10}$, di cui si hanno i due isomeri seguenti:



butano normale — isobutano

il PENTANO $C_5 H_{12}$ che esiste in tre isomeri (vedi a pag. 216), l'esano $C_6 H_{14}$, l'eptano $C_7 H_{16}$, ecc.

Idrocarburi non saturi etilenici. — Corrispondono alla formola generale $C_n H_{2n}$ e prendono pure il nome di *olefine*. I termini sino a 5 atomi di carbonio sono gasosi, gli altri liquidi e i superiori sono solidi. Si distinguono dalle paraffine perchè contengono 2 atomi di idrogeno in meno e danno facilmente prodotti d'addizione con gli alogeni, idracidi, acido solforico fumante, ozono, ecc., trasformandosi nei derivati delle paraffine; in presenza di catalizzatori possono fissare due atomi di idrogeno e trasformarsi negli idrocarburi paraffinici corrispondenti. Posseggono un doppio legame fra gli atomi di carbonio, il quale si rompe durante l'addizione e si trasforma in un legame semplice; così dall'etilene per azione del bromo si ottiene il bibromoetano:

$$CH_2 : CH_2 + Br_2 = CH_2 Br. CH_2 Br$$

Si formano le olefine nella distillazione secca del legno, dei carboni fossili, della paraffina e si ottengono anche dagli alcoli della formola $C_n H_{2n+1} OH$ per eliminazione di acqua mediante acido solforico conc., anidride fosforica, cloruro di zinco fuso; così dall'alcol etilico si ottiene etilene:

$$C_2 H_5 OH = C_2 H_4 + H_2 O$$

Il nome delle olefine si ottiene da quello delle paraffine a egual numero di atomi di carbonio, cambiando la desinenza *ano* in *ene*.

---

e *omologhi* sono quindi denominati i composti i quali posseggono proprietà chimiche analoghe. Nota la formola di struttura di un dato composto si deduce quella dell'omologo superiore sostituendo un atomo di idrogeno legato al carbonio con il gruppo atomico monovalente — CH_3 *(metile)*, così dal metano CH_4 si ottiene l'etano $CH_3—CH_3$.

L'ETILENE $C_2 H_4$ oppure $CH_2 = CH_2$ *(etene)* è una sostanza gasosa contenuta nel gas illuminante a cui imparte la luminosità; addiziona idrogeno in presenza di catalizzatori dando etano. Gli omologhi superiori sono: il PROPILENE *(propene)* $C_3 H_6$ oppure $CH_2 = CH - CH_3$; il BUTILENE *(butene)* $C_4 H_8$ che esiste in tre isomeri: l'α butilene $CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$, il β butilene $CH_3 - CH = CH - CH_3$ e l'isobutilene $(CH_3)_2 = C - CH_2$; l'AMILENE $C_5 H_{10}$ *(pentene)*, ecc.

Idrocarburi non saturi acetilenici. — Corrispondono alla formola generale $C_n H_{2n-2}$ e contengono un triplo legame. Addizionano idrogeno nascente dando le olefine o le paraffine corrispondenti; così l'acetilene addiziona 2 atomi di idrogeno trasformandosi in etilene e 4 atomi di idrogeno dando l'etano. Analogamente avviene con gli alogeni, gli idracidi, ecc. ottenendosi derivati della serie etilenica e della serie satura. Gli atomi di idrogeno dei gruppi $\equiv CH$ sono sostituibili dai metalli dando gli *acetiluri*, così dall'acetilene $CH \equiv CH$ si ottiene ad esempio l'acetiluro d'argento $Ag\ C \equiv C\ Ag$. Hanno una grande tendenza a riunirsi in più molecole per formare dei polimeri (vedi nota a pag. 106), i quali sono sovente idrocarburi isociclici; così dall'acetilene per riscaldamento al rosso scuro si ottiene del benzene (Berthelot, 1866):

$$3\ C_2 H_2 = \underset{\textbf{benzene}}{C_6 H_6}$$

Come gli idrocarburi saturi e non saturi questi idrocarburi si formano nella distillazione secca del carbon fossile; si preparano sinteticamente riscaldando i derivati monoalogenici degli idrocarburi olefinici o quelli bialogenici delle paraffine con potassa caustica in soluzione alcoolica. Il loro nome, secondo la nomenclatura ufficiale, si ottiene da quello dell'idrocarburo saturo ad egual numero di atomi di carbonio, sostituendo la desinenza *ino* alla finale *ano*.

L'*acetilene (etino)* $C_2 H_2$ oppure $CH \equiv CH$, scoperto dal Davy nel 1839, si prepara decomponendo con acqua il carburo di calcio (vedi a pag. 175); è un gas incoloro, della densità di 0,92, di odore sgradevole se impuro, che liquefa a 0° e alla pressione di 46 atmosfere e brucia, se sotto pressione, con fiamma bianca,

luminosa. Esplode facilmente con aria ed è un composto poco stabile. L'omologo superiore è l'ALLILENE *(propino)* C_3H_4 oppure $CH{\equiv}C{-}CH_3$.

Derivati alogenici degli idrocarburi. — Provengono dagli idrocarburi per sostituzione parziale o completa dell'idrogeno con l'alogeno e si ottengono per azione diretta dell'alogeno sugli idrocarburi; i derivati alogenici delle paraffine si preparano anche per addizione degli alogeni e degli idracidi agli idrocarburi non saturi. Così dal metano e dal cloro si ottiene il MONOCLOROMETANO:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3\,Cl + H\,Cl$$

e successivamente il BICLOROMETANO $CH_2\,Cl_2$, il TRICLOROMETANO $CH\,Cl_3$ e il TETRACLOROMETANO $C\,Cl_4$, sempre con eliminazione di acido cloridrico. In ogni caso il *numero degli atomi dell'alogeno reagente è doppio di quello degli atomi di idrogeno sostituiti.* Dall'etilene e dall'acido bromidrico risulta il MONOBROMOMETANO:

$$CH_2 = CH_2 + HBr = CH_3 - CH_2\,Br$$

e l'alogeno si fissa sempre all'atomo di carbonio meno idrogenato. Questi derivati alogenici sono gasosi o liquidi e se ad alto peso molecolare anche solidi; pochissimo o punto solubili in acqua, si sciolgono nell'etere e nell'alcol. Nella soluzione non sono dissociati, onde il nitrato d'argento non precipita il ione alogenico, come avviene per i sali alogenici inorganici. Ricordiamo fra essi il MONOCLOROETANO o *cloruro d'etile* $C_2\,H_5\,Cl$ adoperato come anestetico; il TRICLOROMETANO o *cloroformio* $CH\,Cl_3$ che si prepara scaldando l'alcool etilico con ipoclorito di calcio e costituisce un liquido incoloro, d'odore e sapore etereo, poco solubile in acqua, adoperato come anestetico generale. Pure degno di nota è il TRIIODOMETANO o *iodoformio* $CH\,I_3$ che si prepara scaldando l'alcol etilico con iodio e idrato potassico o elettrolizzando una soluzione alcolica di ioduro potassico; forma pagliette gialle, insolubili in acqua, d'odore penetrante ed è usato come potente antisettico per la cura delle ferite. Il TETRACLOROMETANO CCl_4 o *cloruro di carbonio* si prepara industrialmente trattando solfuro di carbonio con cloro in presenza di ferro che funziona da catalizzatore; è un liquido incoloro, d'odore caratteristico, della densità di 1,63, bollente a 77° C., buon solvente dei grassi, delle resine, ecc.

ALCOLI. — Si considerano gli alcoli come provenienti dagli idrocarburi per sostituzione di uno o più atomi di idrogeno

con altrettanti ossidrili — OH; l'idrogeno ossidrilico degli alcoli è facilmente sostituibile. A seconda del numero degli ossidrili presenti, si dividono in alcoli *mono, bi, tri,... polivalenti* o *poliossidrilici.* Dalla sostituzione di un atomo di idrogeno di un idrocarburo con un ossidrile possono risultare più classi di alcoli monovalenti secondo che la sostituzione è fatta nel gruppo $— CH_3$ oppure in quello $= CH_2$ o nel gruppo $\equiv CH$. Così se nel butano normale:

$$CH_3 — CH_2 — CH_2 — CH_3$$

si sostituisce con l'ossidrile un atomo di idrogeno del gruppo CH_3 si ottiene l'alcol:

$$CH_3 — CH_2 — CH_2 — CH_2\ OH$$

se la sostituzione avviene nel gruppo CH_2 risulta l'alcol:

$$CH_3 — CH_2 — CHOH — CH_3$$

e se nell'isobutano $(CH_3)_3 \equiv CH$ si sostituisce l'idrogeno del gruppo CH risulta l'alcol $(CH_3)_3 \equiv COH$. Si chiamano *alcoli primari* quelli che contengono il gruppo monovalente $— CH_2\ OH$, *alcoli secondari* quelli che contengono il gruppo bivalente $= CHOH$, ed infine *alcoli terziari* quelli contenenti il gruppo trivalente $\equiv COH$. Questi tre tipi di alcol si differenziano per il loro comportamento diverso all'ossidazione. I primari ossidati danno le *aldeidi* per assorbimento di un atomo di ossigeno, che stacca due atomi d'idrogeno per formare acqua, così:

$$R — CH_2\ OH + O = H_2\ O + R — COH$$

in cui R indica un radicale alcolico (*) qualsivoglia. Gli alcoli secondari per ossidazione danno i *chetoni*, sempre con l'eliminazione di una molecola di acqua:

$$(R)_2 = CHOH + O = H_2\ O + (R)_2 = CO$$

Gli alcoli terziari per ossidazione spezzano la catena e formano aldeidi o chetoni contenenti un minor numero di atomi di carbonio. La nomenclatura ufficiale degli alcoli primari si fa con

---

(*) Si chiamano *radicali alcolici* o *alchili* i gruppi mono o polivalenti di atomi che risultano togliendo da un idrocarburo uno o più atomi di idrogeno; evidentemente avendo delle valenze da saturare non esistono allo stato libero. Così dal metano CH_4 si hanno i radicali: *metile* o *gruppo metilico* $— CH_3$, *metilene* o *gruppo metilenico* $= CH_2$, *metino* o *gruppo metinico* $\equiv CH$; dall'etano $CH_3 — CH_3$ deriva il radicale *etile* $CH_3 — CH_2$ —, che si scrive anche $C_2\ H_5$ —.

il porre la desinenza *olo* al nome del corrispondente idrocarburo, così l'alcol metilico CH_3 OH che proviene dal metano si chiama *metanolo*, l'alcol etilico C_2 H_5 OH che deriva dall'etano prende il nome di *etanolo*. La denominazione degli alcoli secondari e terziari si ottiene aggiungendo la desinenza *olo* al nome dell'idrocarburo a catena più lunga non ramificata. Supponendo di far derivare gli alcoli dall'alcol metilico CH_3 OH, chiamato anche *carbinolo*, per sostituzione dell'idrogeno con radicali alcolici, si denominano altresì gli alcoli tenendo conto dei gruppi sostituenti. Ad esempio l'alcol butilico normale CH_3. CH_2. CH_2. CH_2OH si chiama *n-butanolo* o *propilcarbinolo,* poichè lo si può considerare come carbinolo, in cui un atomo di idrogeno è stato sostituito dal radicale propile CH_3. CH_2. CH_2-. L'alcol butilico secondario CH_3. CH_2. CHOH. CH_3 vien detto *metiletilcarbinolo*, provenendo dal carbinolo per sostituzione di due atomi di idrogeno con il radicale metile - CH_3 ed etile CH_3. CH_2-. Infine l'alcol butilico terziario CH_3 - COH (CH_3) - CH_3 è chiamato *trimetilcarbinolo* contenendo tre radicali metilici - CH_3. Per indicare se l'alcol è bi, tri,.... esavalente si adoperano i suffissi *biolo*, *triolo, tetrolo*, ecc.

Alcoli monovalenti. — Sono solidi o liquidi più leggeri dell'acqua e si trovano sovente in natura liberi o combinati. Si preparano sinteticamente per azione dell'ossido di argento umido, che funziona da idrato Ag O H, sui derivati alogenici degli idrocarburi; gli alcoli primari si ottengono altresì per azione dell'idrogeno nascente sulle aldeidi:

$$R - COH + H_2 = R - CH_2\ OH$$

e quelli secondari in modo analogo dai chetoni:

$$R - CO - R + H_2 = R - CHOH - R$$

Come sopra dicemmo l'idrogeno dell'ossidrile si può sostituire con altri atomi o gruppi atomici, ad es. con i metalli, formando gli *alcolati metallici,* così l'etilato potassico C_2H_5 OK.

Alcol metilico *(metanolo)* CH_3 OH o *spirito di legno.* — Si ottiene distillando il legno e separandolo dall'acido acetico, dall'acetone, dall'aldeide formica e dalle altre sostanze presenti. È un liquido incoloro, di debole odore alcolico, che bolle a 66° e si mescola con l'acqua. Viene adoperato per produrre la formaldeide, per preparare vernici, ecc.

Alcol etilico *(etanolo)* $C_2 H_5 OH$ o *spirito di vino*. Si trova nei liquidi zuccherini fermentati, nei quali si forma per *fermentazione alcolica* (*) del glucosio:

$$C_6 H_{12} O_6 = 2 CO_2 + 2 C_2 H_5 OH$$

operata dal *lievito*, il quale è formato da funghi appartenenti al genere *saccaromyces*. Prendono origine contemporaneamente glicerina, acido succinico, acido acetico, alcoli propilici, alcol isobutilico, ecc. Industrialmente si prepara dall'amido trasformandolo dapprima in glucosio mediante l'azione di acidi diluiti a caldo o ricorrendo al fermento idrolitico *diastasi* contenuto nel *malto* (orzo, mais germogliati). Il glucosio risultante si fa fermentare con il lievito e l'alcol etilico formato si separa per distillazione in speciali apparecchi a colonna, come quello rappresentato dalla figura 28. L'alcol etilico è un liquido incoloro, d'odore caratteristico, del peso specifico di 0,793 a 15°, che bolle a 78°; si mescola con l'acqua in tutte le proporzioni e allo stato anidro *(alcol assoluto)* è igroscopico. Si ossida facilmente, per es. con bicromato potassico e acido solforico, nell'aldeide acetica o in acido acetico; in quest'ul-

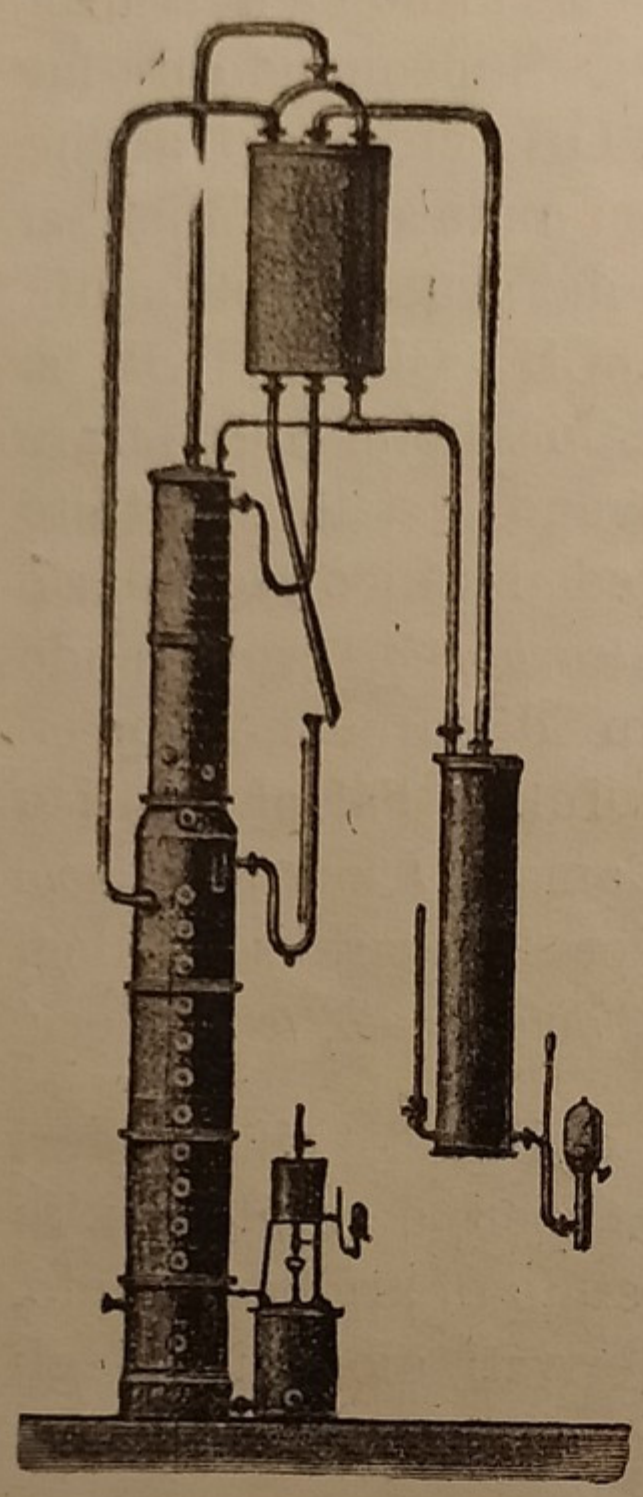


Fig. 28. — Colonna distillatrice per alcol.

(*) Si chiama *fermentazione* la trasformazione di una sostanza organica provocata da una sostanza, detta *fermento*, che si comporta da catalizzatrice. Si ammette ancor oggi da taluni che i fermenti possano essere amorfi e organizzati, cioè che le fermentazioni siano provocate da sostanze organiche amorfe che prendono il nome di *enzimi*, oppure da certe specie di microorganismi viventi (lieviti, schizomiceti, zimogeni, ecc). È però dimostrato dai lavori del Buchner che quest'ultimi microorganismi agiscono non per il fenomeno biologico della loro vita, ma perchè contengono nelle loro cellule degli enzimi speciali. Questi enzimi, chiamati anche *zimasi*, sono sostanze organiche a costituzione complessa ancor ignota, che agiscono entro certi limiti di temperatura (in generale tra 0 e 60°), provocando reazioni esotermiche, operando in un mezzo neutro od acido o alcalino. I principali gruppi in cui si classificano sono i seguenti:

1) *coagulasi*, coagulano le sostanze albuminoidi, come la chimosina o caglio del succo gastrico, la trombina del sangue;

timo composto si trasforma per *fermentazione acetica* (*). L'alcol etilico è contenuto nel vino, nella birra, nel sidro, viene usato per fabbricare liquori, come solvente, per produrre luce, calore, ecc.

Gli omologhi superiori dell'alcol etilico sono l'ALCOL PROPILICO di cui si conoscono i due isomeri: il *propilico normale* $CH_3.CH_2.CH_2OH$ e l'*isopropilico* o *dimetilcarbinolo* $CH_3.CHOH.CH_3$; l'ALCOL BUTILICO noto nei suoi quattro isomeri, tra cui è assai importante l'*isobutilico* $(CH_3)_2$: $CH.CH_2OH$ che si forma pure nella fermentazione alcolica del glucosio. Ricordiamo ancora l'ALCOL AMILICO $C_5H_{11}OH$, il cui isomero *isobutilcarbinolo* o *alcol amilico di fermentazione* $(CH_3)_2$: $CH.CH_2.CH_2OH$ è la principale impurità dell'alcol etilico industriale e gli comunica un sapore bruciante e un odore sgradevole caratteristico.

Alcoli bivalenti. — Son chiamati anche *glicoli* per il loro sapore dolciastro e provengono dagli idrocarburi per sostituzione di due atomi di idrogeno con altrettanti ossidrili, notando che non si conoscono composti aventi due ossidrili legati allo stesso atomo di carbonio. Così non è noto il glicole $CH_2(OH)_2$ proveniente dal metano, ma il primo termine degli alcoli bivalenti è il GLICOLE ETILENICO $CH_2OH — CH_2OH$ che deriva dall'etano. I glicoli hanno aspetto oleoso, sapore dolciastro e si ottengono trasformando un idrocarburo bialogenato nel corrispondente etere, che poi si decompone con una base.

Alcoli trivalenti. — Sono liquidi incolori, densi, con alto punto di ebollizione, solubili nell'acqua; il primo termine della

---

2) *carboidrasi*, idrolizzano gli idrati di carbonio, come la maltasi del malto, l'amilasi del succo pancreatico;

3) *lipasi*, idrolizzano i grassi, ad es. la steapsina del succo pancreatico, la ricinasi dei semi di ricino;

4) *proteasi*, idrolizzano le proteine, come la pepsina del succo gastrico, la tripsina del succo pancreatico;

5) *ossidasi*, provocano reazioni di ossidazione, come la *laccasi* del *Rhus vernicifera*, la *tirosinasi* del sangue;

6) *provocanti una scissione molecolare*, ad es. la zimasi del lievito e quella del fermento lattico.

(*) È provocata dal *micoderma aceti* che contiene un enzima capace di legare l'ossigeno dell'aria all'alcol, il quale viene trasformato in acido acetico, con traccie del prodotto intermedio, l'aldeide etilica.

serie è la GLICERINA *(propantriolo)* $CH_2\ OH - CHOH - CH_2\ OH$, scoperta da Scheele nel 1779 e abbondante in natura allo stato di esteri *(gliceridi)* nei grassi. Si ottiene decomponendo i grassi con acidi o con alcali come vedremo più innanzi e sinteticamente trattando il cloruro di glicerile con acqua a 170°. È un liquido sciropposo, incoloro, del peso specifico di 1,265, dolciastro, solubile in acqua e nell'alcol, che bolle a 290° decomponendosi in *acroleina* o *aldeide acrilica* $CH_2 = CH - COH$, sostanza d'odore pungente. La glicerina si adopera in farmacia, nella profumeria, per preparare la nitroglicerina, ecc.

Alcoli polivalenti. — Gli alcoli tetra, penta ed esavalenti sono composti di solito solidi, dolciastri, cristallizzati, a cui si collegano le cosidette sostanze zuccherine. Tra essi ricordiamo: l'ERITRITE o *ficite (butantetrolo)*:

$$CH_2\ OH - CHOH - CHOH - CH_2\ OH$$

alcol tetravalente che si trova nel *protococcus vulgaris* e in alcune alghe: l'ARABITE *(pentanpentolo)* $CH_2\ OH - (CH\ OH)_3 - CH_2\ OH$; la MANNITE *(esanesolo)* $CH_2\ OH - (CH\ OH)_4 - CH_2\ OH$, massa solida, dolce, contenuta nella *manna,* cioè nel succo del *fraxinus ornus* e di altri vegetali.

Tioalcoli. — Prendono anche il nome di *mercaptani* o *tioli* e provengono dagli alcoli per sostituzione dell'ossigeno dell'ossidrile con lo zolfo. Si considerano come i solfidrati dei radicali alcolici, mentre gli alcoli sono gli idrati di questi radicali. Formano liquidi volatili, infiammabili, d'odore sgradevole, agliaceo, dotati di reazione debolmente acida. Tra essi ricordiamo l'*etilmercaptano* $C_2\ H_5\ HS$.

Aldeidi. — Sono i prodotti dell'ossidazione degli alcoli primari e contengono il gruppo —COH detto *gruppo aldeidico.* Si ottengono ossidando moderatamente gli alcoli primari, così dall'alcol etilico si ha l'aldeide etilica:

$$CH_3\ CH_2\ OH + O = H_2O + CH_3 . COH$$

o distillando formiato di calcio coi sali di calcio degli acidi monobasici. Sono sostanze gasose e liquide nei primi termini,

solide nei termini superiori, con idrogeno nascente ridanno gli alcoli corrispondenti. Con gli ossidanti si trasformano negli acidi poichè il gruppo aldeidico fissa un atomo di ossigeno, che si lega all'idrogeno dando l'ossidrile e si ottiene il gruppo —COOH, detto *carbossile*, caratteristico degli acidi; ad es.:

$$R - COH + O = R - COOH$$

Causa la facile loro ossidabilità le aldeidi hanno proprietà riducenti. Formano con l'ammoniaca, l'acido cianidrico, il bisolfito sodico dei prodotti d'addizione e hanno tendenza a polimerizzarsi. Le aldeidi colorano in rosso-violetto una soluzione diluita di fucsina decolorata con anidride solforosa (reazione di Schiff). La denominazione ufficiale si ottiene aggiungendo al nome dell'idrocarburo da cui provengono la desinenza *al*.

L'ALDEIDE FORMICA o *formaldeide* (*metanal*) H — COH si ottiene ossidando l'alcol metilico, con il far passare una miscela di vapori di questo composto e di aria su spugna di platino o su rame rovente:

$$CH_2OH + O = H_2O + H.COH$$

È un gas incoloro, d'odore penetrante, che irrita gli occhi e la gola, dotato di energiche proprietà antisettiche. La *formalina* del commercio è una soluzione al 40°/₀ di aldeide formica; il *triossimetilene* $(CH_2\ O)_3$ è formaldeide polimerizzata.

L'ALDEIDE ACETICA *(etanale)* CH_3 COH è un liquido incoloro, volatile, ottenuto per ossidazione dell'alcol etilico. È importante il suo derivato clorurato, il CLORALIO *o aldeide tricloroacetica* CCl_3 COH, liquido incoloro denso ottenuto per azione del cloro sull'alcol etilico e adoperato come sonnifero.

Tra le aldeidi polivalenti ricordiamo il *gliossal (etandial)* COH-COH, che corrisponde al glicole etilenico.

Chetoni. — Contengono il gruppo chetonico bivalente = CO detto *carbonile;* se i due radicali alcolici uniti a questo gruppo sono eguali i chetoni diconsi *semplici,* altrimenti si hanno i chetoni *misti.* Sono liquidi nei termini contenenti da 3 a 11 atomi di carbonio, poi solidi, ma sempre più leggeri dell'acqua. Con gli ossidanti energici danno acidi contenenti un minor numero di atomi di carbonio, perchè la molecola si spezza

vicino al carbonile. Per riduzione danno gli alcoli secondari corrispondenti. Addizionano, come le aldeidi, acido cianidrico, bisolfito sodico, ecc., ma si differenziano dalle aldeidi perchè sono privi di potere riducente. Si preparano per riscaldamento dei sali di calcio degli acidi organici o per ossidazione degli alcoli secondari. Il loro nome ufficiale si ottiene aggiungendo il suffisso *one* al nome del corrispondente idrocarburo.

L'ACETONE o *dimetilchetone (propanone)* $CH_3 - CO - CH_3$ si prepara distillando il legno o l'acetato di calcio:

$$\underset{\text{acetato di calcio}}{(CH_3\ COO)_2\ Ca} = Ca\ CO_3 + CH_3.\ CO.\ CH_3$$

È un liquido incoloro, d'odore etereo, che bolle a 56°; si scioglie in acqua, in alcol ed è un buon solvente per i grassi, le resine, ecc. Si infiamma facilmente. Viene adoperato per preparare il iodoformio, per denaturare l'alcol, nella fabbricazione di vernici, ecc.

COMPOSTI ALCOL-ALDEIDICI E ALCOL-CHETONICI. — Nell'ossidazione moderata degli alcoli polivalenti primari e secondari si possono formare, se i gruppi alcolici non sono tutti ossidati, dei composti che sono contemporaneamente alcol e aldeidi oppure alcol e chetoni. Così da un alcol primario si ottiene:

$$CH_2\ OH.\ CH_2\ OH.\ R + O = H_2\ O + CH_2\ OH.\ COH.\ R$$

e da un alcol secondario:

$$R.\ CHOH.\ CHOH.\ R + O = H_2\ O + R.\ CHOH.\ CO.\ R$$

A questi composti si dà la desinenza *osi* e si distinguono in *aldosi* se hanno funzione mista alcol-aldeidica e in *chetosi* se sono alcol-chetoni. Si dividono poi in *biosi, triosi,....* e *poliosi* a seconda del numero degli atomi di carbonio contenuti nella molecola; essi possono condensarsi dando origine ad una serie numerosa di composti, tra cui principali gli *esabiosi, esatriosi, esapoliosi* che provengono dalla condensazione di 2, 3 o più molecole di esosi.

Si conosce fra i biosi l'ALDEIDE GLICOLICA CH_2 OH. COH che è il primo termine della serie e proviene da parziale ossidazione del glicole etilenico; fra i triosi è noto il *gliceroso*:

CH_2 OH. CO. CH_2 OH

il quale proviene dall'ossidazione incompleta della glicerina; fra i pentosi l'*arabinosio* CH_2 OH. $(CHOH)_3$. COH contenuto nella gomma arabica e lo *xilosio* isomero del precedente, contenuto nella gomma del legno allo stato di *pentapolioso* o *pentosano*.

Esosi. — Sono assai più importanti e vengono anche chiamati *glucosi* o *monosaccaridi;* corrispondono alla formola greggia C_6 H_{12} O_6. Si trovano diffusi nelle piante e sono sostanze dolci, molto solubili nell'acqua, poco nell'alcol; hanno proprietà riducenti e gli aldosi danno la reazione di Schiff. Sono attivi sulla luce polarizzata. Tra essi è importante il GLUCOSIO o *destrosio* o *zucchero d'uva.* CH_2 OH-$(CHOH)_4$-COH che si trova in molti frutti maturi, specialmente nell'uva e si prepara riscaldando sotto pressione dell'amido o della fecola con acido solforico diluito. Cristallizza dall'acqua con una molecola di acqua, fonde a 146° e a temperatura superiore dà una massa bruna, detta *caramello.* Fa deviare il piano della luce polarizzata a destra, donde il suo nome. Subisce la fermentazione alcolica, lattica e butirrica. Viene usato come edulcorante per sciroppi e liquori.

Fra gli isomeri del glucosio ricordiamo: il FRUTTOSIO o *levulosio* contenuto nei frutti e nel miele, fermenta e devia il piano della luce polarizzata a sinistra; il GALATTOSIO, che è un aldosio e il MANNOSIO estratto dalla manna.

Esabiosi. — Gli esabiosi corrispondono alla formola $C_{12}H_{22}O_{11}$ e provengono dalla condensazione di due molecole di esosi meno una molecola di acqua; si chiamano anche *disaccaridi.* Per idrolisi, cioè per assorbimento di acqua, danno gli esosi da cui provengono; l'idrolisi si raggiunge facendoli bollire con acidi diluiti o sotto l'azione di certi enzimi. Alcuni posseggono ancora proprietà riducenti. Non fermentano direttamente.

L'esabioso più importante, il SACCAROSIO o *zucchero di canna*, proviene dalla condensazione di una molecola di glucosio e da una di fruttosio; questi esosi sono rigenerati per idrolisi. Mentre il saccarosio è destrogiro, cioè fa deviare a destra il piano della luce polarizzata, il prodotto della idrolisi, detto *zucchero invertito*, è levogiro, cioè devia a sinistra il piano della luce polarizzata. L'idrolisi si raggiunge per riscaldamento con acidi minerali diluiti o per

l'azione dell'enzima *invertasi* contenuto nel lievito. Il saccarosio non fermenta se non è idrolizzato. Fonde a 160°, si scioglie nell'acqua e forma dei *saccarati* con le basi metalliche, come il saccarato tricalcico $C_{12}H_{22}O_{11}$. 3 Ca $(OH)_2$. Si estrae dalla canna da zucchero (*saccharum officinatum*), ma la maggior parte del saccarosio consumato in Europa è ottenuto dalla barbabietola (*beta vulgaris*). L'estrazione dello zucchero dalla barbabietola, indicata dal Margraf nel 1747 e iniziata dall'Achard nel 1786, si raggiunge tagliando i tuberi che contengono dal 12 al 15 % di saccarosio, in fettuccie ondulate (*tagliatelle*), le quali si sottopongono alla diffusione (processo Robert, 1864) in batterie di serbatoi cilindrici detti *diffusori*, dove circola acqua calda a 70°: si compie attraverso alla membrana delle cellule della bietola il fenomeno osmotico e lo zucchero passa nell'acqua. Le polpe esaurite sono usate come foraggio; il liquido zuccherino si *defeca* con calce, cioè si tratta con calce per precipitare molti sali minerali, le sostanze pectiche, per saturare gli acidi presenti (che potrebbero invertire il saccarosio) e per trasformare il saccarosio in saccarato di calcio solubile. Si fa poscia agire a 90°-95° anidride carbonica, che scompone il saccarato in saccarosio e carbonato di calcio. Il liquido filtrato si concentra per evaporazione sino a sciroppo e allora cristallizza per raffreddamento. Le acque madri o *melasse* contengono ancora il 40-50 % di zucchero e si lavorano a parte. Lo zucchero greggio o *biondo* si raffina sciogliendolo nell'acqua e trattandolo con nero animale che lo decolora; il filtrato si concentra nel vuoto e si fa cristallizzare in pani allontanando da questi le acque madri per centrifugazione. Dalle melasse si estrae ancora gran parte

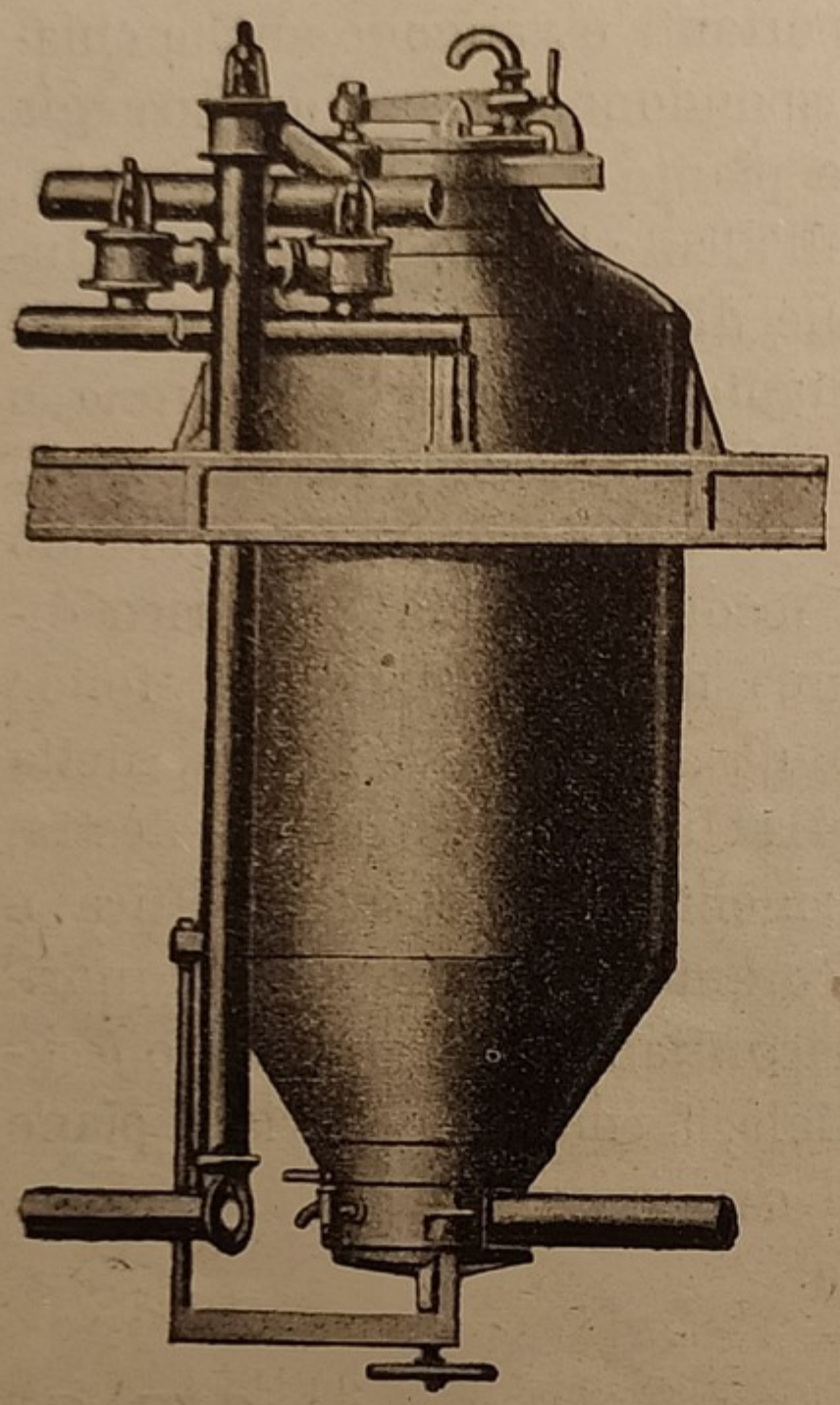


Fig. 29. — Diffusore.

dello zucchero che contengono o si fanno fermentare e si distilla l'alcol etilico formatosi; si utilizzano anche per preparare mangimi concentrati per il bestiame.

Isomeri del saccarosio sono: il MALTOSIO si forma dall'amido per azione dell'enzima *diastasi* contenuta nell'orzo tallito o *malto* ed è una sostanza cristallina, destrogira, che per idrolisi dà due molecole di glucosio; il LATTOSIO o *zucchero di latte* contenuto nel latte, dotato di potere riducente e meno dolce del saccarosio, per idrolisi dà galattosio e glucosio.

Esatriosi. — Vengono chiamati anche *trisaccaridi*, corrispondono alla formola greggia $C_{18}\ H_{32}\ O_{16}$ e provengono quindi dalla condensazione di tre molecole di esosi meno due di acqua. Tra essi ricordiamo il RAFFINOSIO, che si trova con il saccarosio nella barbabietola; per idrolisi dà glucosio, fruttosio e galattosio.

Poliosi. — Sono anche denominati *polisaccaridi* o *carboidrati* (*). Il loro peso molecolare, molto elevato, non è ancor noto e la molecola si rappresenta con la formola:

$$(C_6\ H_{12}\ O_6)\ n - (n - 1)\ H_2\ O$$

o più semplicemente $(C_6\ H_{10}\ O_5)n$. Sono amorfi, solubili o no nell'acqua, per idrolisi danno pentosi e esosi.

AMIDO. — Si trova nelle piante verdi in granuli di varia forma e si ricava dal riso, mais o dalla fecola delle patate. È insolubile nell'acqua sia fredda che calda, ma con acqua a 70° gonfia e forma una massa gelatinosa con proprietà collanti *(colla d'amido)*, che con maggior quantità di acqua dà una specie di soluzione limpida *(salda di amido)*. Si colora in bleu in presenza di traccie di iodo. Scaldato sopra 100° con acidi minerali diluiti si trasforma prima in destrina e poi in glucosio:

$$(C_6\ H_{10}\ O_5)\ n + n\ H_2\ O = n\ C_6\ H_{12}\ O_6$$

La DESTRINA è una polvere bianca, solubile nell'acqua, destrogira, che con il iodo si colora in rossastro e viene adoperata come sostanza collante.

(*) Con il nome di *idrati di carbonio* o *carboidrati* si comprendevano anticamente le sostanze organiche contenenti 6 (o un multiplo di 6) atomi di carbonio e idrogeno e ossigeno nel rapporto secondo il quale essi formano acqua, cioè di 2 : 1. Oggi questo nome si riserva solo più ai poliosi.

Cellulosio o *cellulosa*. — È il componente principale della membrana delle cellule vegetali e si trova abbastanza puro nel cotone; si ottiene dal legno trattandolo sotto pressione con alcali o con bisolfiti per allontanare i grassi e le altre sostanze. Forma una massa amorfa, bianca, igroscopica, insolubile nei solventi ordinari, ma solubile nella soluzione ammoniacale di ossido di rame (*reattivo di Schweitzer*, vedi a pagina 169), nei solfocianati. Dalle soluzioni precipita mediante acidi allo stato di *idrocellulosa*, solubile nella soda caustica. Per idrolisi fornisce esosi e pentosi. Trattata con soluzioni concentrate e fredde di soda caustica e poi con acqua acquista un aspetto brillante; si applica tale comportamento nella fabbricazione del cotone mercerizzato. La carta è formata da cellulosa impura e si ottiene triturando nell'acqua stracci di cotone e lino o cellulosa di legno e tirando la pasta risultante in fogli.

A questo gruppo appartengono altresì: il glicogeno, che si trova nel fegato di molti animali; le gomme, come la *gomma arabica*, la *gomma adragante*, masse amorfe, trasparenti, che trasudano da molte piante e si sciolgono in acqua dando liquidi vischiosi, collanti, da cui per idrolisi si ottiene glucosio; le mucillagini simili alle gomme; le sostanze pectiche che si trovano nella polpa di molti frutti e per idrolisi danno esosi.

Chetoaldeidi. — Sono composti che contengono contemporaneamente il gruppo aldeidico e il carbonile dei chetoni, come l'*aldeide piruvica (propanalone)* $CH_3 - CO - COH$.

Eteri alcolici. — Si considerano come gli ossidi dei radicali alcolici e derivano da due molecole di alcoli primari per eliminazione di acqua:

$$R.\ CH_2\ OH + R.\ CH_2\ OH = H_2\ O + R.\ CH_2.\ O.\ CH_2.\ R.$$

Se contengono radicali eguali diconsi *eteri semplici* come l'etere etilico $(C_2\ H_5)_2\ O$, se i radicali sono differenti si hanno gli *eteri misti* come l'etere etilmetilico $CH_3 - O - C_2\ H_5$. L'etere etilico o *etere solforico* oppure *etere ordinario*: $C_2\ H_5 - O - C_2\ H_5$, conosciuto dal secolo XVI, si prepara facendo agire a 140° su alcol etilico dell'acido solforico conc. che fa da disidratante. È un liquido incoloro, d'odore sgradevole, che bolle a 35°, dal peso

specifico di 0,736; si infiamma facilmente. Poco solubile nell'acqua, è un buon solvente per molte sostanze grasse, essenze ecc. Si adopera come anestetico e nell'industria come solvente.

Tioeteri. — Sono i solfuri dei radicali alcolici e formano liquidi volatili, neutri, fra cui accenniamo il *solfuro dietilico* $(C_2 H_5)_2 S$ e il *solfuro d'allile* $(CH_2 = CH - CH_2)_2 S$ contenuto nell'essenza di aglio.

Amine. — Si fanno provenire dall'ammoniaca per sostituzione parziale o completa dell'idrogeno con radicali alcolici. Sostituendo un solo atomo di idrogeno con un radicale alcolico monovalente si ottengono le AMINE PRIMARIE o *basi aminiche* caratterizzate dal gruppo *aminico* NH_2 —; sostituendone due si hanno le AMINE SECONDARIE o *imidi* contenenti il gruppo bivalente *imidico* NH =; sostituendo infine tutti i tre atomi di idrogeno risultano le AMINE TERZIARIE o *basi nitriliche.* Si preparano per azione dell'ammoniaca sui ioduri dei radicali alcolici; così da ioduro di metile si ottiene la *monometilamina:*

$$CH_3 I + NH_3 = HI + CH_3 NH_2$$

allo stato di iodidrato $CH_3 NH_2 . HI$. Però si formano pure la *dimetilamina* $(CH_3)_2 NH$ e la *trimetilamina* $(CH_3)_3 N$, cioè le amine secondarie e terziarie, anch'esse come iodidrati. La trimetilamina si unisce ancora con il ioduro alcolico formando un composto come il *ioduro di tetrametilammonio* $(CH_3)_4 NI$, che viene considerato come un'AMINA QUATERNARIA o *ammone* e contiene azoto pentavalente. Le amine hanno carattere basico, odore ammoniacale e sgradevole, si combinano con gli acidi minerali dando sali bianchi cristallini. Le amine primarie con acido nitroso forniscono l'alcol corrispondente:

$$R NH_2 + HNO_2 = ROH + N_2 + H_2 O$$

le amine secondarie danno invece le *nitrosoamine:*

$$R - NH - R + H NO_2 = R - N. NO - R + H_2 O$$

le amine terziarie non reagiscono con l'acido nitroso. Le amine metiliche sopracitate sono contenute nella salamoia delle aringhe, acciughe, ecc.

Idrazine e idrossilamine. — Le IDRAZINE provengono dall'*idrazina* o *diamina* $NH_2 — NH_2$ (vedi a pag. 115) per sostituzione dell'idrogeno con radicali alcolici, così l'*etilidrazina* $C_2 H_5 NH — NH_2$ e la *dietilidrazina* $C_2 H_5 NH — NH C_2 H_5$ Sono liquidi dotati di potere riduttore energico e si ottengono riducendo con idrogeno nascente le nitrosoamine.

Le IDROSSILAMINE derivano dall'*idrossilamina* $NH_2 OH$ per sostituzione dell'idrogeno del gruppo NH_2 o dell'ossidrile con radicali alcolici, come l'*α-metilidrossilamina* $NH_2 — OCH_3$ e la *β-metilidrossilamina* $CH_3 NH. OH$. Non hanno proprietà riducenti.

Fosfine, arsine e composti organometallici. — Le FOSFINE provengono dall'idrogeno fosforato gasoso PH_3 per sostituzione dell'idrogeno con radicali alcolici e, come le amine, possono essere primarie, secondarie, terziarie e quaternarie, nel qual ultimo caso contengono il gruppo fosfonio PH_4 — (vedi a pag. 126).

Le ARSINE primarie, secondarie e terziarie provengono in modo analogo dall'idrogeno arseniato $As H_3$ e tra esse sono importanti i derivati del *cacodile* $(CH_3)_4 As_2$, liquidi d'odore sgradevole, che si infiammano all'aria, in cui il gruppo cacodile si comporta come un vero elemento elettropositivo.

I COMPOSTI ORGANOMETALLICI O ALCHILMETALLICI si ottengono ad es. per azione di un ioduro alcolico sul metallo (Hg, Al, Mg, Zn, Sn, Cd, ecc.) e sono di solito liquidi incolori, volatili, instabili, taluni infiammabili spontaneamente all'aria e decomposti dall'acqua. Citiamo: il *zincodimetile* $Zn (CH_3)_2$, il *ioduro di magnesio etile* $Mg (C_2 H_5) I$, il *nicheltetracarbonile* $Ni (CO)_4$, ecc.

ACIDI. — Sono i prodotti dell'ossidazione delle aldeidi e contengono il gruppo *carbossile* — COOH il cui atomo di idrogeno è sostituibile dai metalli con formazione di sali o dai radicali alcolici con formazione di eteri composti. La basicità degli acidi si misura dal numero dei carbossili che contengono. Il loro nome ufficiale si ottiene aggiungendo la desinenza *oico* al nome dell'idrocarburo corrispondente.

Acidi monobasici. — Gli acidi monobasici saturi sono pure detti *acidi grassi* perchè alcuni si trovano allo stato libero o di eteri composti nei grassi. I primi termini sono liquidi d'odor

pungente, i superiori sono solidi poco o punto solubili in acqua. Si preparano per ossidazione energica degli alcoli monovalenti e delle corrispondenti aldeidi o allo stato di sali per azione dell'ossido di carbonio sugli alcolati metallici: così da metilato sodico si ottiene acetato sodico:

$$CH_3\ O\ Na + CO = CH_3\ COO\ Na$$

In soluzione acquosa questi acidi sono debolmente dissociati nel catione $H^{\cdot}$ e nell'anione RCOO'.

Se ad un acido si tolgono dai carbossili uno o più ossidrili, il gruppo atomico mono o polivalente risultante costituisce il *radicale acido*, il cui nome si ottiene da quello dell'acido sostituendo alla desinenza *ico* la particella *ile*. Così dall'acido acetico CH_3. COOH si ha il radicale acido CH_3.CO- detto *acetile*.

Acido formico (*metanoico*) H. COOH. — Si trova libero nell'ortica, nelle foglie di pino, in alcune formiche, nel sudore; si ottiene col processo Goldschmidt facendo agire ossido di carbonio sopra idrato sodico:

$$Na\ OH + CO = H\ COO\ Na$$

e decomponendo il formiato sodico con un acido. È un liquido incoloro, d'odore pungente. caustico, dotato di potere riduttore, che scaldato con acido solforico svolge ossido di carbonio: $HCOOH = H_2\ O + CO$. Si adopera in medicina, in tintoria e nella concia delle pelli.

Acido acetico (*etanoico*) CH_3. COOH. — Conosciuto dai tempi più antichi, si trova nell'aceto ove si forma per ossidazione dell'alcol etilico sotto l'azione di fermenti. Si ottiene nella distillazione secca del legno (*). depurando il prodotto greggio, detto *acido pirolegnoso*, per allontanare le impurità catraminose. Allo stato puro, l'acido acetico è un liquido incoloro, d'odore pungente, che solidifica a + 16°,7 in cristalli bianchi (*acido acetico*

(*) La distillazione secca del legno, industria importantissima iniziata dal Lebon fin dal 1799, si effettua in speciali apparecchi, come quello rappresentato dalla fig. 30 e conduce a:

I) dei gas combustibili formati da idrocarburi saturi e non saturi;

II) del catrame di legno, nero, oleoso, da cui si estraggono numerosi composti aromatici: creosoto, guaiacolo, ecc.

III) dei liquidi acidi formati in gran parte da una soluzione acquosa di acido acetico (5-8 0|0), di alcol metilico (1 0|0), di acetone (0,1 0|0) e da piccole quantità di altri acidi organici.

IV) del carbone di legna (circa il 18 0|0 del legno adoperato).

glaciale); si scioglie nell'acqua con sviluppo di calore e diminuzione di volume. Si usa in tintoria, per preparare aceto o gli acetati metallici, tra cui ricordiamo ad es. l'acetato di piombo $Pb\ (C_2H_3O_2)_2$, l'acetato di rame $Cu\ (C_2\ H_3\ O_2)_2$ o *verde rame*, ecc.

Fra gli omologhi superiori dell'acido acetico ricordiamo gli ACIDI BUTIRRICI $C_4\ H_8\ O_2$ di cui esistono due isomeri: l'*acido butirrico normale* o *di fermentazione* (*butanoico*) $CH_3.CH_2\ .\ CH_2\ .\ COOH$,

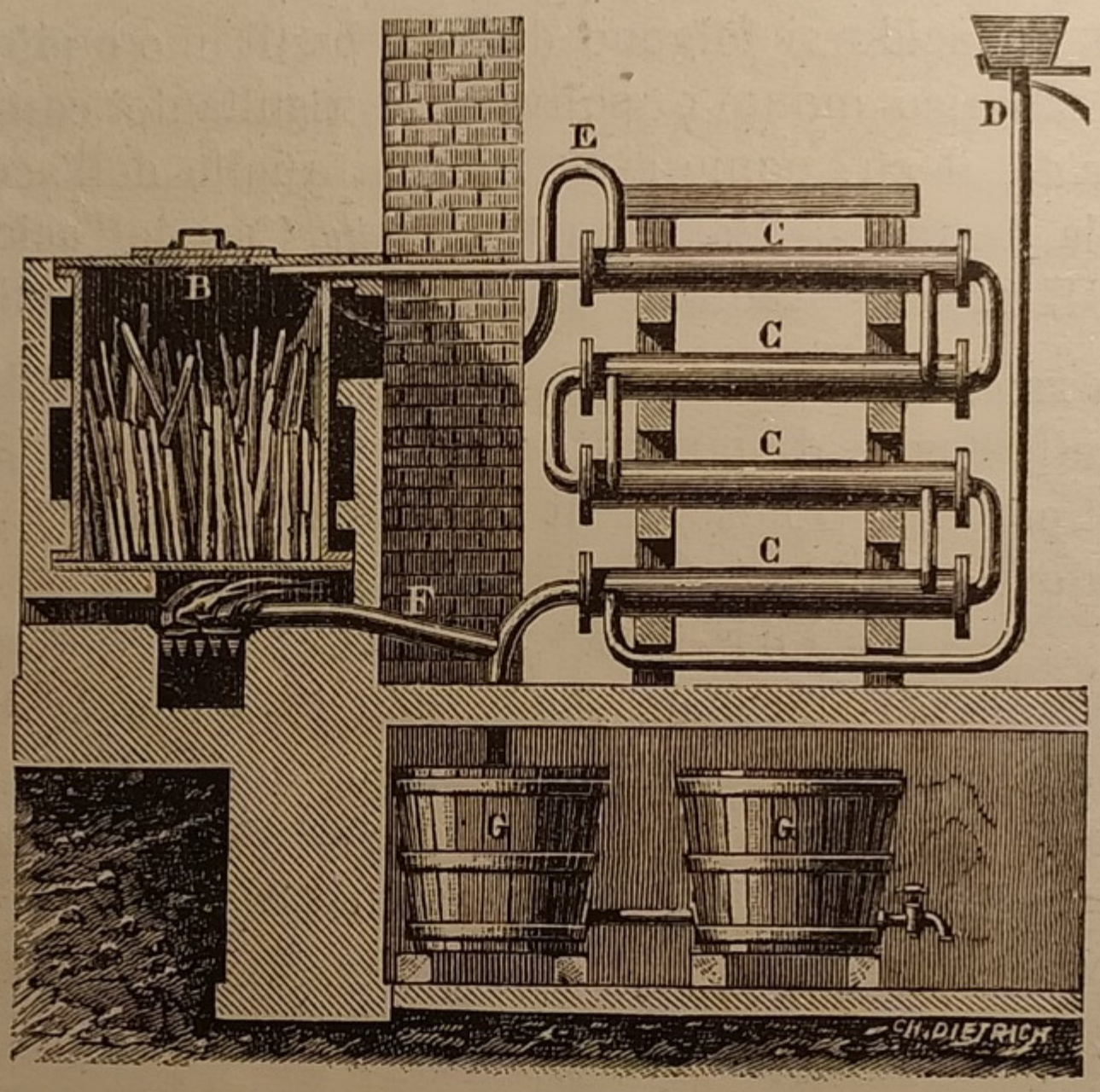


Fig. 30. — Apparecchio per la distillazione secca del legno.

B, storta in cui si pone il legno; *C*, refrigerante a serpentino; *D*, recipiente da cui discende l'acqua dei refrigeranti; *F*, tubo che porta i gas non condensati al focolare; *G*, recipienti che ricevono i prodotti liquidi.

contenuto nel burro e preparato per fermentazione butirrica (*) degli esosi e l'*acido isobutirrico* $(CH_3)_2 : CH.\ COOH$. L'ACICO PALMITICO (*esadenacoico*) $C_{16}H_{32}O_2$ oppure $CH_3.\ (CH_2)_{14}.\ COOH$ contenuto allo stato di etere composto nei grassi, da cui si ottiene per saponificazione; l'ACIDO STEARICO $C_{18}\ H_{36}\ O_2$ oppure:

$$CH_3\ \ (CH_2)_{16}\ \ COOH$$

anch'esso contenuto come etere composto nei grassi e spe-

(*) La *fermentazione butirrica* è dovuta ad un fermento che trasforma gli esosi in acido butirrico; i poliosi devono essere idrolizzati.

cialmente nel sego di bue: è una massa bianca, insolubile in acqua, che fonde a 69° (*). L'ACIDO OLEICO $C_{18}H_{34}O_2$ oppure:

$$CH_3.\ (CH_2)_7.\ CH = CH.\ (CH_2)_7.\ COOH$$

abbonda in natura come etere composto negli oli e nei grassi, da cui si ottiene per saponificazione; è un acido non saturo, i cui sali formano i saponi del commercio. Addiziona idrogeno in presenza di nichel ridotto generando l'acido stearico.

Acidi bibasici. — Contengono due carbossili e danno sali o eteri composti neutri e acidi secondo che sono saturati ambedue gli idrogeni del carbossile o ne è sostituito uno solo. Sono solidi, cristallizzati, con carattere nettamente acido e si formano per ossidazione dei glicoli corrispondenti. Ricordiamo l'ACIDO OSSALICO *(etandioico)* $C_2\ H_2\ O_4$, cioè COOH — COOH, il quale si trova nell'*acetosella* ed in altre piante allo stato di sale acido potassico $C_2\ HKO_4$. Viene preparato per ossidazione profonda di parecchie sostanze organiche: zucchero, legno, ecc. con acido nitrico o potassa caustica fusa o meglio, con il metodo Goldschmidt, scaldando il formiato potassico:

$$2H.\ COOK = K_2\ C_2\ O_4 + H_2$$

Dall'ossalato di potassio si mette in libertà l'acido ossalico per azione di acido solforico. Si presenta in prismi monoclini, solubili in acqua, che fondono a 101°; a temperatura maggiore o in presenza di acido solforico sviluppa ossido di carbonio e anidride carbonica (vedi a pag. 141).

Sono altresì importanti l'ACIDO SUCCINICO NORMALE (*butandioico*) COOH. CH_2. CH_2. COOH che si trova in molte frutta e nell'ambra e il suo isomero ACIDO ISOSUCCINICO CH_3 — CH : $(COOH)_2$.

Ossiacidi. — Derivano dagli acidi per sostituzione di uno o più atomi d'idrogeno (non quello del carbossile) con l'ossidrile e sono quindi contemporaneamente acidi e alcoli. Si preparano per ossidazione parziale degli alcoli polivalenti, a fine di trasformare uno o più gruppi alcolici primari nel carbossile. L'ossiacido più semplice è l'*acido carbonico* $H_2\ CO_3$, che può essere considerato come acido ossiformico HO. COOH; per l'importanza dei suoi derivati lo studieremo più tardi.

(*) Le candele steariche risultano formate da uno stoppino di cotone o di lino ritorto e intrecciato, imbevuto di borace e circondato da una massa solida di acido stearico e palmitico a cui si aggiunge della paraffina.

Acido glicolico: $C_2 H_4 O_3$ oppure $CH_2 OH. COOH$ (*acido ossiacetico* o *etanoloico*). Si riscontra nell'uva poco matura, nelle foglie della vite selvatica e si ottiene per ossidazione incompleta del glicole etilenico o per riduzione dell'acido ossalico con idrogeno nascente. Cristallizza in aghetti che fondono a 80°, solubili in acqua.

Acidi lattici: $C_3 H_6 O_3$. Si conoscono due isomeri: l'*acido* β *lattico* o *etilenlattico* $CH_2 OH. CH_2. COOH$ e l'*acido lattico* o *etilidenlattico* $CH_3. CHOH. COOH$. Quest'ultimo esiste in due forme attive sulla luce polarizzata: l'*acido sarcolattico* destrogiro e l'*acido levolattico* levogiro; oltre una forma inattiva l'*acido i-etilidenlattico* o *acido lattico di fermentazione*, che risulta dalla miscela delle due forme attive. L'acido lattico inattivo si ottiene per fermentazione lattica (*) del lattosio e di altri esabiosi e si prepara lasciando fermentare il latte; si usa in medicina, in tintoria, nella concia delle pelli.

Acido malico: $C_4 H_6 O_5$ oppure $COOH. CHOH. CH_2. COOH$, detto anche *acido ossisuccinico*. Si trova abbondante nelle frutta acerbe (mele, uva, sorbe, ecc.) e forma cristalli solubili in acqua, fondenti a 100°. Si conoscono i suoi tre stereoisomeri: l'acido malico naturale è levogiro.

Acido tartarico: $C_4 H_6 O_6$ cioè $COOH. (CHOH)_2. COOH$. È un ossiacido tetravalente bibasico, con due gruppi alcolici secondari, che esiste in quattro forme: l'*acido tartarico ordinario* o *destrotartrico* che fa deviare a destra il piano della luce polarizzata: l'*acido levotartrico* levogiro; l'*acido paratartrico* o *racemico* (**) ot-

---

(*) La *fermentazione lattica* è provocata da un bacillo che trasforma i pentosi e gli esosi (i poliosi devono essere idrolizzati) in acido lattico.

(**) Questi 4 isomeri si differenziano nel loro comportamento fisico; formano cristalli simmetrici, ma non sovrapponibili e hanno un'azione differente sulla luce polarizzata. Essi prendono il nome di *stereoisomeri* o *isomeri nello spazio* e si spiega la *stereoisomeria* con il supporre che gli atomi costituenti la molecola siano disposti in modo diverso nello spazio. Essa si manifesta ad es. nei composti organici che contengono almeno un atomo di carbonio *asimmetrico*, cioè legato con 4 atomi o gruppi atomici diversi fra loro, i quali si seguono nel senso del movimento delle sfere di un orologio o in senso opposto: nel primo caso si ha lo *stereoisomero sinistrogiro* o *levogiro*, nel secondo caso lo *stereoisomero destrogiro*. La miscela di parti eguali di questi due stereoisomeri è evidentemente inattiva sulla luce polarizzata, perchè ciascun stereoisomero fa girare dello stesso angolo in senso opposto il piano della luce polarizzata e le due azioni contrarie

ticamente inattivo, risultante dalla miscela di parti eguali di acido destro e levotartrico e sdoppiabile in queste due forme; l'*acido mesotartarico* otticamente inattivo, ma non sdoppiabile. L'acido tartarico ordinario si trova in molti frutti allo stato di sale acido potassico, specialmente nell'uva e si prepara scomponendo il tartrato di calcio $Ca\ C_4\ H_4\ O_6$ con acido solforico. Cristallizza in prismi monoclini, incolori, di sapore acido, solubili nell'acqua. Si usa in tintoria, nella preparazione di bevande gasose, ecc. Dei suoi sali è importante il *tartrato acido di potassio* o *cremortartaro* $K\ C_4\ H_5\ O_6$, contenuto nel vino ed estratto dalle feccie di vino e dalle vinaccie per trattamento con acqua.

Acido citrico: $C_6\ H_8\ O_7$. È un acido tribasico, come appare dalla formola di struttura $COOH.\ CH_2.\ C\ (OH)\ COOH.\ CH_2.\ COOH$. Scoperto dallo Scheele nel 1774 e contenuto nei limoni e in altre piante, si ottiene decomponendo con acido solforico il citrato di calcio $Ca_3\ (C_6\ H_5\ O_7)_2 + 4\ H_2\ O$ ottenuto saturando con calce il succo dei limoni immaturi. L'acido citrico forma cristalli prismatici, dal sapore acido, solubili in acqua; viene adoperato per preparare bibite effervescenti, in medicina e in tintoria.

Acidi aldeidici e chetonici. — Contengono, oltre al carbossile, il gruppo aldeidico o il gruppo chetonico. Tra gli acidi aldeidici o aldolacidi citiamo ad es. l'*acido gliossilico (etanaloico)* $COH - COOH$; fra gli acidi chetonici o chetoacidi citiamo l'*acido acetoacetico* $CH_3.\ CO.\ CH_2.\ COOH$ conosciuto meglio allo stato di etere etilico detto *etere acetacetico*.

---

si distruggono; il composto risultante da tale miscela si dice *racemico* ed è sdoppiabile nei due stereoisomeri, ad esempio mediante microorganismi che distruggono una forma piuttosto che l'altra. Se il composto organico contiene almeno due atomi di carbonio asimmetrico, come l'acido tartarico:

$$COOH.\ C^*HOH.\ C^*HOH.\ COOH$$

nel quale l'atomo di carbonio asimmetrico è segnato con un asterisco, e la molecola risulta di due parti eguali, si ha ancora un altro stereoisomero otticamente inattivo, in cui gli atomi sono disposti attorno ai due atomi di carbonio asimmetrico in modo tale, che l'effetto prodotto da un atomo asimmetrico sulla luce polarizzata viene distrutto dall'altro. Quest'ultima forma, ad esempio l'acido mesotartrico, non è sdoppiabile.

Si possono pure avere atomi di azoto asimmetrici e quindi sostanze azotate stereoisomere. In generale, dopo gli studi di Werner e Marckwald, possiamo dire che qualunque molecola dissimmetrica possiede un potere rotatorio verso la luce polarizzata.

Tioacidi. — Provengono dagli acidi per sostituzione di un atomo di ossigeno del carbossile con un atomo di zolfo, come ad es. l'*acido tioacetico* CH_3 CO SH liquido incoloro, che a caldo svolge acido solfidrico.

Amidi. — Provengono dall'ammoniaca per sostituzione dell'idrogeno con radicali acidi e secondo che sono sostituiti uno, due o tutti e tre gli atomi di azoto si hanno: le AMIDI PRIMARIE caratterizzate dal gruppo — NH_2, le SECONDARIE contenenti il gruppo = NH e le TERZIARIE contenenti ≡ N. Si ottengono le amidi trattando con ammoniaca i cloruri acidi e le amidi primarie si preparano anche riscaldando in vaso chiuso a 230° i sali ammonici degli acidi grassi; così da acetato ammonico si ottiene *acetamide*:

$$CH_3\ COO\ NH_4 = CH_3\ CO\ NH_2 + H_2\ O$$

Sono sostanze cristallizzate che con acqua si decompongono nei sali ammonici degli acidi corrispondenti e per azione di acido nitroso sviluppano azoto trasformandosi negli acidi corrispondenti.

Amidoacidi. — Gli AMIDOACIDI o *aminoacidi* contengono il carbossile e il gruppo aminico = NH_2, il quale sostituisce un atomo di idrogeno direttamente legato al carbonio. Sono composti contemporaneamente acidi e basici, che si formano nella decomposizione degli albuminoidi. Tra essi ricordiamo: la *glicina* o *glicocolla* o *acido aminoacetico* NH_2. CH_2. COOH, sostanza bianca, dolciastra, preparata facendo bollire la gelatina con alcali o con acidi; l'*acido aspartico* o *aminosuccinico* COOH. CH_2. $CHNH_2$. COOH si forma pure nella decomposizione degli albuminoidi e si trova nelle melasse delle barbabietole. La sua amide è l'*asparagina* $CONH_2$. CH_2. $CHNH_2$. COOH, contenuta in molti vegetali (asparagi, fagioli, patate, ecc.) in ispecie durante il germogliamento dei semi. Appartengono pure a questo gruppo i *polipeptidi*, prodotti di condensazione degli amidoacidi ottenuti per idrolisi delle sostanze proteiche e che si formano durante la digestione di queste; il più semplice polipeptide è la *glicinglicocolla*:

$$NH_2\ CH_2\ CO\ NH\ CH_2\ COOH$$

proveniente dalla condensazione di due molecole di glicina.

Cloruri acidi. — Provengono dagli acidi per sostituzione dell'ossidrile carbossilico con cloro e si preparano per azione del tricloruro o del pentacloruro di fosforo sugli acidi, così da acido acetico si ha *cloruro d'acetile*:

$$3\ CH_3\ COOH + P\ Cl_3 = H_3\ PO_3 + 3\ CH_3\ CO\ Cl$$

Sono liquidi che fumano all'aria e vengono decomposti dall'acqua con formazione dell'acido da cui derivano.

Anidridi. — Sono gli ossidi dei radicali acidi e provengono da due molecole di acidi meno una di acqua. Si preparano per azione dei cloruri acidi sui sali alcalini degli acidi corrispondenti, così da cloruro di acetile e acetato sodico si ottiene *anidride acetica*:

$$CH_3\ CO\ Cl + CH_3\ COO\ Na = Na\ Cl + (CH_3\ CO)_2\ O$$

Formano sostanze liquide o solide, che con acqua rigenerano gli acidi corrispondenti.

Esteri o eteri composti. — Derivano dagli alcoli per sostituzione dell'idrogeno ossidrilico con radicali acidi od anche dagli acidi per sostituzione dell'idrogeno del carbossile con radicali alcolici. Gli acidi monobasici danno un solo etere composto, gli acidi polibasici forniscono invece *esteri acidi* e *esteri neutri*, secondo che gli atomi di idrogeno sono in parte o totalmente sostituiti. Si ottengono in generale facendo agire l'alcol sull'acido:

$$X - OH + RO\ H = X\ OR + H_2\ O$$

dove *X* indica il radicale acido e *R* il radicale alcolico; si possono quindi considerare come i sali alcolici degli acidi. Si saponificano (*) se trattati con acqua, oppure con alcali o con acidi, i quali facilitano l'assorbimento dell'acqua funzionando da catalizzatori.

Gli acidi esterificati possono essere inorganici o organici. Fra gli esteri dei primi è importante l'estere TRINITROGLICERICO $CH_2\ O\ NO_2 — CHO\ NO_2 — CH_2\ O\ NO_2$ detto impropriamente

(*) La decomposizione degli eteri composti provocata dall'acqua nel loro acido ed alcol prende il nome di *saponificazione* o di *idrolisi*.

trinitroglicerina, scoperto dal Sobrero (1846) e applicato dal Nöbel (1860) come esplosivo. Si prepara facendo agire acido nitrico sulla glicerina in presenza di acido solforico che fa da disidratante e aiuta la reazione: forma un liquido denso, leggermente giallognolo, dolciastro, che detona violentemente per riscaldamento a 250° o per azione di un urto violento. Fatto assorbire da sostanze inerti: segatura di legno, *kieselguhr* (terra d'infusori), costituisce la *dinamite*, la quale esplode con inneschi di fulminato di mercurio; in miscela con il cotone fulminante forma la *gelatina esplosiva*.

Altri eteri composti dell'acido nitrico degni di nota sono quelli ottenuti per azione di acido nitrico sulla cellulosa in presenza di acido solforico, tra cui principale l'ESANITROCELLULOSA o *pirossilina* o *cotone fulminante*, a cui si dà la formola:

$$C_{12} H_{14} (NO_2)_6 O_{10}$$

sostanza insolubile nell'alcol e nell'etere, esplosiva sotto l'urto, ma capace di bruciare senza detonare. Il *cotone collodio* è una miscela di diversi eteri nitrici della cellulosa contenenti un numero vario di gruppi NO_2 e si differenzia dalla pirossilina perchè si scioglie in una miscela di alcol ed etere; per evaporazione forma delle pellicole sottili, trasparenti, insolubili nell'acqua. Si adopera in medicina, in fotografia, per la fabbricazione della seta artificiale.

I primi esteri degli acidi organici saturi monobasici e degli alcoli monovalenti sono liquidi d'odore di frutta e costituiscono le *essenze artificiali di frutta*; così il FORMIATO D'ETILE $H COOC_2 H_5$ ha l'odore di rhum, l'ACETATO D'AMILE $CH_3 COO C_5 H_{11}$ odora di pere. Più importanti sono i *gliceridi*, cioè gli eteri composti della glicerina e degli acidi grassi superiori, che costituiscono i grassi animali e vegetali (*). I gliceridi risultano dalla sostituzione di

(*) Le sostanze grasse animali o vegetali si chiamano *oli* se sono liquide alla temperatura ordinaria; *burri* se fondono a temperatura vicina ai 30°-35°; *seghi* se solide anche a temperatura di 30°-35°. Non vanno confusi i seghi con le *cere*, poichè i primi sono esteri della glicerina mentre le cere sono esteri di alcoli mono e bivalenti a molecola complessa. Gli oli si distinguono in *siccativi* e in *non siccativi*: i primi (olio di lino, olio di mais, ecc.), per esposizione all'aria si ossidano e diventano prontamente solidi e duri, i secondi (olio d'oliva, di cotone, ecc.) dopo lunga esposizione all'aria ispessiscono senza indurire. Gli oli siccativi sono adoperati, mescolati con resine e sostanze coloranti, nella fabbricazione delle vernici.

1, 2, 3 atomi di idrogeno ossidrilico della glicerina con i radicali degli acidi grassi; il loro nome si ottiene preponendo la particella mono, di, tri al nome del radicale acido a cui si dà la desinenza *ina*. La saponificazione di questi esteri si ottiene riscaldandoli con acidi o alcali o con acqua a 200° sotto pressione adoperando gli alcali invece dell'acido grasso libero risulta il suo sale alcalino:

$$\underset{\text{tristearina}}{C_3H_5(OOC_{18}H_{35})_3} + 3\,KOH = \underset{\text{glicerina}}{C_3H_5(OH)_3} + \underset{\text{stearato potassico}}{3\,K\,C_{18}\,H_{35}\,O_2}$$

I sali metallici degli acidi grassi contenuti nei seghi e negli oli costituiscono i *saponi* del commercio. I saponi di potassio e di ammonio sono molli, quelli di sodio sono piuttosto duri e quelli di alluminio, calcio, piombo, ferro, ecc. sono insolubili nell'acqua. I sali di piombo degli acidi palmitico, stearico ed oleico costituiscono i *cerotti* o *empiastri* adoperati in medicina.

DERIVATI DEL CIANOGENO. — Sono combinazioni del carbonio con l'azoto che provengono dal *dicianogeno* $C_2\,N_2$ cioè $N \equiv C - C \equiv N$ scoperto dal Gay-Lussac (1815) e preparato per riscaldamento del cianuro d'argento o di mercurio:

$$Hg\,C_2\,N_2 = Hg + C_2\,N_2$$

È un gas incoloro, d'odore di mandorle amare, combustibile e velenosissimo; chimicamente si comporta come un alogeno (*).

Acido cianidrico H C N. — È analogo agli idracidi e viene chiamato anche *acido prussico;* si ottiene trattando il cianuro potassico con acido cloridrico:

$$KCN + HCl = KCl + HCN$$

Costituisce un liquido incoloro, che bolle a 26°,5, si scioglie nell'acqua ed è molto tossico; anche i suoi sali sono velenosi. Alla formola grezza HCN corrispondono due formole di struttura diverse: $H - C \equiv N^{III}$ e $H - N^{V} \equiv C$; i *cianuri metallici* e *alcolici* (che provengono dalla sostituzione dell'idrogeno con un metallo o un radicale alcolico) corrispondono alla prima formola,

(*) Si suole indicare il gruppo monovalente *cianogeno* — CN più semplicemente con il simbolo Cy.

ma si conoscono anche derivati dell'acido cianidrico contenente l'azoto pentavalente, cioè dell'*acido isocianidrico*, i quali prendono il nome di *isocianuri*.

Tra i CIANURI METALLICI è principale il *cianuro potassico* K C N massa cristallina, bianca, ottenuta scaldando il ferrocianuro potassico e adoperata nell'estrazione dell'oro (vedi a pag. 171). Sono noti anche dei cianuri complessi, tra cui il *ferrocianuro potassico* K_4 Fe Cy_6 (ossia 4 K Cy + Fe Cy_2) e il *ferricianuro di potassio* K_3 Fe Cy_6 (cioè 3 K Cy + Fe Cy_3) che contengono degli ioni complessi. Il ferrocianuro di potassio o *prussiato giallo* è il sale potassico dell'*acido ferrocianidrico* H_4 Fe'' Cy_6 ancor ignoto, in cui il ferro è bivalente e si prepara fondendo sostanze organiche azotate con ferro e carbonato potassico; si presenta in cristalli gialli, velenosi, solubili in acqua. Trattando la soluzione di un sale ferrico con una soluzione di ferrocianuro potassico si forma un precipitato azzurro di *ferrocianuro ferrico* Fe_4''' $(Fe''$ $Cy_6)_3$ usato come colore minerale con il nome di *bleu di Prussia*. Il sale potassico dell'*acido ferricianidrico* H_3 Fe''' Cy_6 in cui il ferro è trivalente, è il *ferricianuro di potassio* o *prussiato rosso* K_3 Fe Cy_6 ottenuto per azione del cloro sul prussiato giallo; forma cristalli rossi, la cui soluzione acquosa precipita dalle soluzioni dei sali ferrosi il *ferricianuro ferroso* o *bleu di Turnbull* Fe_3'' $(Fe'''$ $Cy_6)_2$.

I CIANURI ALCOLICI o *nitrili* si preparano trattando i ioduri dei radicali alcolici con cianuro potassico; così da ioduro di metile si ha il *cianuro di metile* o acetonitrile:

$$CH_3 I + K C N = KI + CH_3 CN$$

I nitrili bolliti con acidi o alcali assorbono acqua e si trasformano nei sali ammonici dell'acido corrispondente; con del cianuro di metile si ottiene acetato ammonico:

$$CH_3 CN + 2 H_2 O = CH_3 COONH_4$$

Talvolta assorbono una sola molecola di acqua e forniscono allora le amidi, ad es. da cianuro di metile si ottiene l'acetamide:

$$CH_3 CN + H_2 O = CH_3 CO NH_2$$

Gli ISOCIANURI ALCOLICI o *carbilamine* o *isonitrili* provengono dall'acido isocianidrico HNC e si ottengono trattando i ioduri dei radicali alcolici con cianuro d'argento Ag N C, il quale si

comporta come un isocianuro, oppure scaldando le amine primarie con cloroformio e idrato potassico. Sono liquidi incolori, d'odore sgradevole, come l'*isocianuro di metile* o *metilcarbilamina* CH_3 NC.

Acido cianico e solfocianico. — L'acido cianico HCNO esiste in due isomeri: come ACIDO CIANICO ORDINARIO $N \equiv C - OH$ e come ACIDO ISOCIANICO $O = C = N - H$; il primo acido è poco importante, il secondo dà origine agli *isocianati alcolici*, fra cui l'*isocianato d'etile:* $O = C - N\ C_2\ H_5$.

L'acido solfocianico corrisponde all'acido cianico ed esiste nelle due forme isomere: ACIDO SOLFOCIANICO $N \equiv C - SH$ e ACIDO ISOSOLFOCIANICO $S = C = NH$. Si conoscono i sali e gli esteri corrispondenti, cioè i *solfocianati* metallici e alcolici del primo acido, ad es. il *solfocianato potassico* N C S K; del secondo acido sono noti soltanto i suoi eteri composti, cioè gli *isosolfocianati alcolici* o *oli di senape*, tra cui l'*isosolfocianato d'allile*:

$$S = C = N - C_3\ H_5$$

contenuto nell'essenza di senape nera.

DERIVATI DELL'ACIDO CARBONICO. — Per sostituzione degli ossidrili nell'acido carbonico $CO(OH)_2$ prende origine una serie numerosa di derivati, tra cui il *cloruro di carbonile* $CO\ Cl_2$ (vedi a pag. 143), il *carbonato di etile* o *etere dietilcarbonico* $CO\ (C_2\ H_5)_2$ ecc. Più importanti sono i derivati amidici, i quali provengono per sostituzione dell'ossidrile con il gruppo amidico - NH_2 e sono l'ACIDO CARBAMIDICO o *carbaminico* $CO\ (OH)\ NH_2$ che è un amido acido e la CARBAMIDE o *urea* $CO\ (NH_2)_2$ che è una diamide. L'urea si forma nella decomposizione degli albuminoidi e si trova nelle orine da cui si estrae per aggiunta di acido nitrico, allo stato di nitrato; si ottiene anche scaldando il cianato ammonico NH_4 OCN, il quale subisce una trasposizione molecolare (*). È una massa cristallina, bianca, solubile in acqua, che per riscaldamento con acidi o alcali si decompone in anidride carbonica e ammoniaca. L'idrogeno amidico può venir sostituito da radicali alcolici formando le *uree alcoliche,* oppure da radicali acidi pro-

(*) Viene detta *trasposizione molecolare* o *isomerizzazione* una migrazione di atomi nell'interno della molecola per cui una sostanza composta si trasforma nel suo isomero di struttura più stabile.

ducendo le *ureidi*, che si distinguono in mono, di... ureidi secondo che contengono 1, 2... gruppi dell'urea.

L'ACIDO URICO $C_5 H_4 N_4 O_3$ è la *diureide dell' acido triossiacrilico*; contenuto nel guano, nell'orina, costituisce una polvere bianca, con carattere di acido bibasico, quasi insolubile in acqua. Appartengono allo stesso gruppo la *teobromina* $C_7 H_8 N_4 O_2$ contenuta nel cacao e la *caffeina* o *metilteobromina* $C_8 H_{10} N_4 O_2$ che si trova nel caffè, nel thè, ecc.

Derivati dell'acido tiocarbonico. — Per sostituzione parziale o completa dell'ossigeno nell'acido carbonico con zolfo si ottengono numerosi ACIDI TIOCARBONICI, come ad es. l'*acido tritiocarbonico* $CS (SH)_3$, i cui sali alcalini (vedi a pag. 144) si ottengono per azione del solfuro di carbonio sopra i solfuri alcalini. Gli acidi tiocarbonici sono sostanze poco stabili, assai più note nei loro derivati alcolici, fra cui l' *acido xantogenico* $SC (SH) OC_2 H_5$ meglio conosciuto allo stato di sale potassico $SC (SK) OC_2 H_5$. La *tiocarbamide* o *solfourea* $CS (NH_2)_2$ corrisponde all'urea e si ottiene per riscaldamento a 130° del solfocianato d'ammonio $NCS NH_4$.

CAPITOLO XXV.

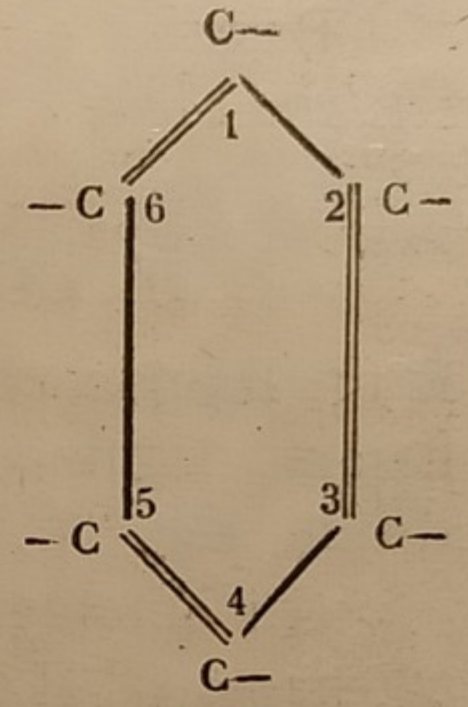
Composti isociclici.

I composti isociclici (vedi a pag. 217) contengono un nucleo molto stabile formato da atomi di diversi elementi disposti a catena chiusa e si dividono in *isociclici* se il nucleo è costituito da atomi di egual natura e in *eterociclici* se il nucleo è formato da atomi di elementi differenti. Fra i composti isociclici sono assai importanti i *derivati del benzene* o *composti aromatici*, nei quali il nucleo è formato da 6 atomi di carbonio.

Derivati del benzene.

Come dimostrò il Kekulè (1865), i composti aromatici contengono 6 atomi di carbonio disposti in catena chiusa a forma di anello esagonale in modo da lasciar libera per ogni atomo una valenza, che vien saturata da atomi o da gruppi atomici, come nello schema qui segnato. Nei composti aromatici si ve-

rifica l'*isomeria di posizione* la quale dipende dalla diversa posizione occupata dagli atomi addizionati al nucleo. Infatti se leghiamo agli atomi di carbonio dell'anello ad es. 6 atomi di idrogeno e ne sostituiamo uno con un atomo o un gruppo atomico monovalente qualsivoglia, si ottiene sempre un solo derivato monosostituito, essendo le 6 valenze dell'anello benzenico tra loro equivalenti. Per i derivati bisostituiti si hanno invece tre isomeri: si chiamano *orto* i composti in cui i gruppi sostituenti sono legati a 2 atomi di carbonio continui, ad esempio a quelli 1 — 2; *meta* gli isomeri in cui gli atomi di carbonio uniti ai radicali sostituenti sono separati da un atomo di carbonio, ad es. i composti 1 — 3; *para* gli isomeri in cui i gruppi sostituenti si trovano legati ad atomi di carbonio opposti, ad esempio a quelli 1 — 4. Questi isomeri si distinguono anche con le lettere *o, m, p,* poste innanzi al nome del composto. Nei derivati trisostituiti si hanno tre isomeri: i composti corrispondenti alla posizione 1 — 2 — 3 vengon chiamati *vicinali,* quelli 1 — 3 — 5 son detti *simmetrici* e *asimmetrici* quelli 1 — 2 — 4. Analogamente si ha per i derivati tetrasostituiti, mentre i derivati penta ed esasostituiti esistono in una sola forma.



In molti composti aromatici dobbiamo ancora distinguere il nucleo dalla catena laterale, la quale è formata da radicali alifatici legati al carbonio del nucleo, come nel composto $C_6H_5.C_4H_9$, in cui è contenuto il nucleo aromatico C_6H_5 detto *fenile* e il gruppo alifatico butilico C_4H_9. Per questi corpi si verificano anche i casi di isomeria studiati nella serie grassa e dipendenti dalla posizione degli atomi costituenti la catena laterale.

Idrocarburi aromatici. — Sono contenuti nel *catrame,* massa nera, vischiosa, che si ottiene distillando il carbon fossile, il legno, ecc. (*). Si differenziano da quelli della serie grassa,

(*) Per distillazione del catrame si sviluppano dapprima dei gas che bruciano con fiamma luminosa, poi distilla dell'acqua ammoniacale, indi passano liquidi oleosi e rimane nella storta la pece. Per distillazione frazionata della parte liquida si separano a 180° gli oli leggeri (benzene, xilene), a 180°-250° gli oli medi (fenoli), a 270° gli oli pesanti o verdi e sopra 270° l'olio di antracene (antracene, fenantrene).

perchè trattati con acido nitrico conc. danno origine a nitroderivati e con acido solforico conc. a solfoacidi, ciò che avviene difficilmente per gli idrocarburi grassi. Si ottengono per azione dei cloruri dei radicali alcolici sopra gli idrocarburi aromatici in presenza di cloruro d'alluminio o distillando a secco i sali di calcio degli acidi aromatici con calce sodata od anche riscaldando con acqua i derivati solfonici aromatici. Gli idrocarburi sono generalmente liquidi incolori, più leggeri dell'acqua con cui non si mescolano.

Benzene o *benzolo* C_6H_6. — Viene anche chiamato *benzina cristallizzabile* o *benzina del catrame* perchè lo si estrae da questo; artificialmente si ottiene distillando acido benzoico con calce:

$$C_6 H_5 . COOH + Ca O = Ca CO_3 + C_6 H_6$$

È un liquido che bolle a 80° e solidifica a + 5°,5; brucia con fiamma luminosa e fuligginosa e scioglie facilmente i grassi, le resine, ecc.

Gli omologhi superiori del benzene sono: il toluene o *metilbenzene* $C_6 H_5 . CH_3$ ottenuto distillando il balsamo del Tolù; gli *o*, - *m*, - *p* - xileni $C_6 H_4 : (CH_3)_2$ estratti dal catrame; il cimene o *isopropil - p - metilbenzene* $C_6H_4 (CH_3) . CH : (CH_3)_2$ da cui derivano molte essenze e terpeni e si trova nell'essenza di cumino.

Derivati alogenici, solfonici e nitrici degli idrocarburi. — I derivati alogenici si ottengono per azione degli alogeni sugli idrocarburi e sono liquidi incolori o masse cristalline insolubili in acqua; ricordiamo fra essi il monoclorobenzene $C_6 H_5 Cl$, il cloruro di benzile $C_6 H_5 . CH_2 Cl$ preparato dal Cannizzaro, ecc.

I derivati solfonici contengono il *gruppo solfonico o solfone* — $SO_3 H$ e si preparano facendo agire acido solforico fumante sugli idrocarburi; sono sostanze cristalline, i cui sali di calcio e di bario sono solubili in acqua. Ricordiamo l'acido benzensolfonico $C_6 H_5 SO_3 H$ ottenuto dal benzene.

I nitroderivati si preparano per azione dell'acido nitrico conc. sugli idrocarburi, in presenza di acido solforico che fa da disidratante; così dal benzene si ricava il nitrobenzene:

$$C_6 H_6 + H NO_3 = C_6 H_5 NO_2 + H_2 O$$

liquido incoloro dall'odore di mandorle amare, usato in profumeria con il nome di *essenza di mirbano* e nell'industria chimica

per la preparazione dell'anilina e di alcuni esplosivi. Dal toluene si ottiene il *trinitrotoluene* $C_6 H_2 (NO_2)_3 . CH_3$ che è un potente esplosivo.

Aminoderivati. — Provengono dall'ammoniaca per sostituzione dell'idrogeno coi radicali fenolici (*) e si ottengono così le *amine primarie, secondarie, terziarie* e alcune *basi ammoniche quaternarie*, le quali si possono far derivare dagli idrocarburi per sostituzione dell'idrogeno con i gruppi aminici — NH_2, iminico = NH e ≡ N ottenendosi le *mono, di* e *triamine.* Sono tutte sostanze dotate di proprietà basiche, le quali formano con gli acidi dei sali cristallizzati. Le monoamine trattate con acido nitroso danno i fenoli (con formazione intermedia dei diazocomposti):

$$C_6H_5 NH_2 + HNO_2 = C_6H_5OH + N_2 + H_2O$$

Le amine secondarie forniscono invece le *nitrosoamine*, così dalla difenilamina risulta nitrosodifenilamina:

$$(C_6H_5)_2 NH + HNO_2 = (C_6H_5)_2 N. NO + H_2 O$$

mentre le amine terziarie con acido nitroso danno composti contenenti il gruppo NO nel nucleo benzenico. Le monoamine primarie o *aniline* si ottengono riducendo con idrogeno nascente (Sn + H Cl; Fe + H Cl) i nitroderivati degli idrocarburi; così dal nitrobenzene si ottiene l'AMIDOBENZENE o *fenilamina*:

$$C_6H_5NO_2 + 3 H_2 = C_6H_5NH_2 + 2 H_2O$$

L'amidobenzene, detto comunemente *anilina*, è un liquido incoloro se puro, bollente a 184°, poco solubile in acqua e velenoso; fornisce sali cristallizzati per azione di acidi, ad es. il *cloridrato di anilina* $C_6H_5NH_2.HCl$ che si considera come *cloruro di monofenilammonio* facendolo provenire dal cloruro di ammonio.

Azocomposti. — Sotto questa denominazione generale si comprendono le sostanze contenenti il *gruppo azoico* — N = N — formato da due atomi di azoto legati fra loro mediante due va-

(*) Chiamiamo *radicali fenolici*, per analogia con i radicali alcolici grassi, i gruppi atomici mono e polivalenti che risultano togliendo da un idrocarburo aromatico uno o più atomi di idrogeno o da un fenolo uno o più ossidrili.

lenze. Se le valenze libere vengono saturate da due radicali fenolici si ottengono gli AZOCOMPOSTI VERAMENTE DETTI, come l'*azobenzene* $C_6H_5N = NC_6H_5$, i quali si ottengono dai nitroderivati per riduzione in presenza di un alcale e sono sostanze solide, dal colore vario, insolubili in acqua, che danno origine ad una serie numerosa di sostanze coloranti artificiali (*).

I DIAZOCOMPOSTI contengono il gruppo azoico legato ad un radicale fenolico e a un residuo acido o all'ossidrile e si preparano per azione di acido nitroso sulle aniline:

$$\underset{\text{cloridrato di anilina}}{C_6H_5NH_2.HCl} + HNO_2 = 2H_2O + \underset{\text{cloruro di diazobenzene}}{C_6H_5N = NCl}$$

Riscaldati con acqua danno i fenoli, così dal *cloruro di diazobenzene* $C_6H_5N = NCl$ si ottiene acido fenico:

$$C_6H_5N_2Cl + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + HCl$$

Sono sostanze solide incolore, poco stabili, sovente esplosive; vengono utilizzate nella fabbricazione di sostanze coloranti.

Gli AMIDOAZOCOMPOSTI, come ad esempio l'*amidoazobenzene*: $C_6H_5.N = N.C_6H_4NH_2$, derivano dagli azocomposti per introduzione di un gruppo amidico nella molecola. I DIAZOAMIDOCOMPOSTI, come il *diazoamidobenzene* $C_6H_5.N = N.NHC_6H_5$, contengono il gruppo *amidoazoico* — N = N — NH — e si ottengono per azione dell'acido nitroso sui sali diazoici.

Idrazine. — Analoghe alle idrazine grasse, si preparano riducendo i diazocomposti; ricordiamo fra esse la *fenilidrazina* $C_6H_5NH.NH_2$, liquido oleoso, incoloro, dal carattere basico.

Fenoli. — Provengono dagli idrocarburi aromatici per sostituzione dell'idrogeno con l'ossidrile e corrispondono quindi

---

(*) Le sostanze coloranti organiche preparate artificialmente sono chiamate comunemente *colori di anilina*, perchè le prime vennero preparate partendo dall'anilina (W. H. Perkin, 1856). Esse hanno sostituito quasi completamente le sostanze coloranti organiche estratte da vegetali (indaco, alizarina, campeccio ecc.) adoperate anticamente. Il loro potere colorante è da O. N. Witt attribuito all'esistenza nella molecola di speciali gruppi atomici detti *cromofori*; le sostanze che li contengono, dette *cromogene*, acquistano proprietà coloranti solo quando il loro carattere chimico indifferente — dal punto di vista tintorico — è trasformato per introduzione di gruppi atomici di carattere acido *(gruppi salificabili)* o di carattere basico *(gruppi auxocromi)*.

agli alcoli terziari contenendo il gruppo $\equiv COH$. Si trovano nel catrame di legno, di carbon fossile e si ottengono per azione dell'acido nitroso sulle amine aromatiche oppure fondendo i derivati solfonici o i loro sali con potassa caustica; così dal sale potassico dell'acido benzensolfonico risulta acido fenico:

$$C_6 H_5 SO_3 K + K OH = C_6 H_5 OH + K_2 SO_3$$

Sono sostanze dotate di proprietà acide che formano dei sali detti *fenati*; essendo alcoli formano pure degli eteri, fra i quali l'*anisol* o *etere metilfenilico* $CH_3 - O - C_6H_5$. Si dividono a seconda del numero degli ossidrili contenuti in mono, bi, tri..., polivalenti.

Fra i fenoli monovalenti è principale il FENOLO o *acido fenico* o *acido carbolico* $C_6 H_5 OH$ che si estrae dal catrame e si prepara fondendo l'acido benzensolfonico con potassa caustica. Cristallizza in aghi incolori, poco solubili in acqua, d'odore caratteristico; è velenoso e fortemente antisettico. Omologhi del fenolo sono gli *orto, meta, paracresoli* $C_6 H_4 (CH_3) OH$, contenuti nel catrame del legno e pure dotati di potere antisettico.

Dei fenoli bivalenti ricordiamo il DIOSSIBENZENE che esiste in tre isomeri: la *pirocatechina* $C_6 H_4 (OH)_2$ (1-2) è l'ortoderivato e si trova in alcune resine; la *resorcina* $C_6 H_4 (OH)_2$ (1-3) è il metaderivato, ha potere riducente e antisettico; l'*idrochinone* $C_6 H_4 (OH)_2$ (1-4) o *paradiossibenzene* dotato di potere riduttore è usato in fotografia.

Tra i fenoli trivalenti è importante il TRIOSSIBENZENE conosciuto nei tre isomeri: *pirogallolo* $C_6 H_3 (OH)_3$ (1, 2, 3) anch'esso adoperato in fotografia perchè riducente; l'*ossiidrochinone* che è l'isomero asimmetrico; la *floroglucina* isomero simmetrico ottenuto fondendo alcune resine con potassa caustica.

Derivati dei fenoli. — Per ossidazione dei fenoli si ottengono delle sostanze gialle, dalle proprietà ossidanti, dette CHINONI; così dall'idrochinone risulta il *parachinone* $C_6 H_4 \equiv O_2$. Per azione dell'acido nitrico sui fenoli si producono i NITROFENOLI; ad es. dall'acido fenico deriva il *trinitrofenolo* $C_6 H_2 (NO_2)_3 OH$ od *acido picrico* in pagliette gialle, amare, velenose, che detonano violentemente sotto l'urto; in soluzione acquosa ha reazione acida e forma dei sali, detti *picrati* che, come l'acido, vengono adoperati nella fabbricazione di esplosivi.

Per riduzione dei nitrofenoli si ottengono gli AMIDOFENOLI, sostanze cristalline dal carattere basico; ricordiamo ad esempio l'*amidofenolo* $C_6 H_4 (NH_2) OH$, il cui isomero para è usato in fotografia.

Alcoli, aldeidi, chetoni e acidi aromatici. — Contengono il gruppo alcolico o l'aldeidico o il chetonico o il carbossilico nella catena laterale e non nel nucleo; posseggono proprietà analoghe ai corrispondenti composti della serie grassa. Dall'ALCOL BENZILICO $C_6 H_5 CH_2 OH$ preparato dal Cannizzaro nel 1853, per ossidazione moderata si ottiene la BENZALDEIDE o *aldeide benzoica* $C_6 H_5 COH$, liquido incoloro dall'odore di mandorle amare, che forma la vera *essenza di mandorle amare.*

I chetoni aromatici o *fenoni* sono *semplici* quando contengono due radicali identici o *misti* quando i radicali sono diversi; in questo caso uno dei radicali unito al carbonile può essere della serie grassa, come nel METILFENILCHETONE o *acetofenone*:

$$C_6 H - CO - CH_3$$

usato come ipnotico con il nome di *ipnone.* Per distillazione secca del benzoato di calcio si ottiene il BENZOFENONE o *difenilchetone* $C_6 H_5 . CO . C_6 H_5$.

Si conoscono pure le OSSIALDEIDI o *aldeidi fenoliche*, le quali contengono il gruppo aldeidico e l'ossidrile fenolico, cioè legato al carbonio del nucleo, come l'*aldeide salicilica* o *ossibenzaldeide* $C_6 H_4 (OH) COH$.

Gli acidi aromatici si distinguono, secondo il numero dei carbossili posseduti, in mono, bi..., polibasici. Sono analoghi agli acidi della serie alifatica e si ottengono per ossidazione degli omologhi del benzene od ossidando le aldeidi. Fra gli acidi monobasici ricordiamo l'ACIDO BENZOICO $C_6 H_5 COOH$ contenuto nella resina *benzoino*, da cui si ottiene per sublimazione; forma cristalli bianchi poco solubili nell'acqua, usati in medicina.

Si conoscono pure degli ossiacidi aromatici o *acidi fenolici* contenenti il carbossile e uno o più gruppi ossidrilici direttamente legati al carbonio del nucleo. Si ottengono fondendo gli omologhi del fenolo con alcali e fra essi è importante l'ACIDO SALICILICO o *o-ossibenzoico* $C_6 H_4 (COOH) OH$, il quale si trova come etere metilico nell'essenza di *gaultheria procumbus* e si

prepara allo stato di sale sodico scaldando sotto pressione a 140 il fenato sodico con anidride carbonica:

$$C_6 H_5 O Na + CO_2 = C_6 H_4 (OH) COO Na$$

Forma cristalli bianchi, solubili in acqua; viene adoperato come antisettico e nelle fabbriche di sostanze coloranti.

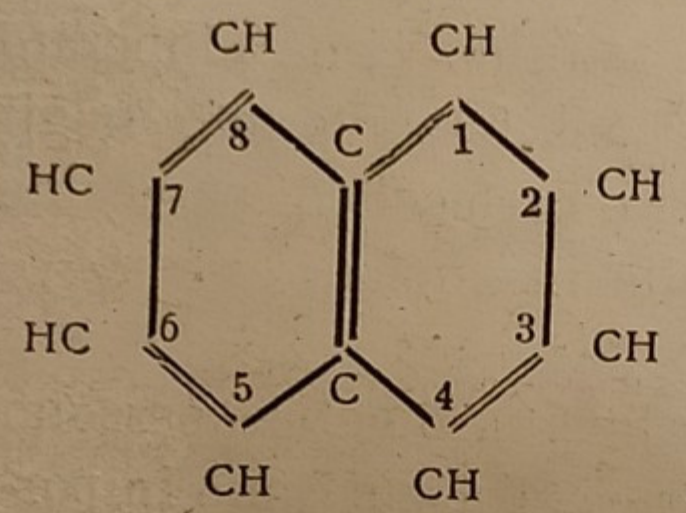
L'ACIDO GALLICO o *triossibenzoico* $C_6 H_2 (OH)_3 COOH$ esiste come glucoside nelle noci di galla ed ha potere riducente; per eliminazione di acqua fornisce il *tannino* o *acido tannico* $C_{14} H_{10} O_9$ che si può considerare come un'anidride e si trova in molte piante: sommaco, noci di galla, ecc. Il tannino viene adoperato in tintoria, nelle fabbriche di inchiostri ed è contenuto negli *estratti concianti* (cioè negli infusi di legni o corteccie di parecchie piante) adoperati per trasformare la pelle in cuoio.

Terpeni e canfore. — Gli idrocarburi aromatici possono addizionare idrogeno per dare degli *idruri,* fra cui sono importanti i TERPENI $C_{10} H_{16}$ che si possono far derivare dal cimene $C_{10} H_{14}$ e dai suoi omologhi. Sono liquidi volatili, molto ossidabili che si riscontrano in alcune piante; hanno tendenza a polimerizzarsi formando i *politerpeni* $(C_{10} H_{16})_n$. Ricordiamo fra i terpeni il *pinene* contenuto nella *trementina*, succo vischioso che cola da parecchie conifere. Per distillazione della trementina si ottiene l'*essenza* o *olio di trementina,* chiamata in commercio *acqua ragia,* liquido incoloro, d'odore caratteristico, adoperato nelle fabbriche di vernici; nelle storte rimane la *colofonia* o *pece greca*, massa solida, gialla o bruna, dura, consumata nella fabbricazione del sapone, della carta, delle vernici, ecc. Ai politerpeni appartiene il *caucciù* o *gomma elastica* che è il succo condensato di alcune euforbiacee tropicali, della *siphonia*, del *ficus elastica,* ecc. e molto adoperato nell'industria per la sua elasticità; per azione dello zolfo si trasforma nel *caucciù vulcanizzato* o *ebonite.*

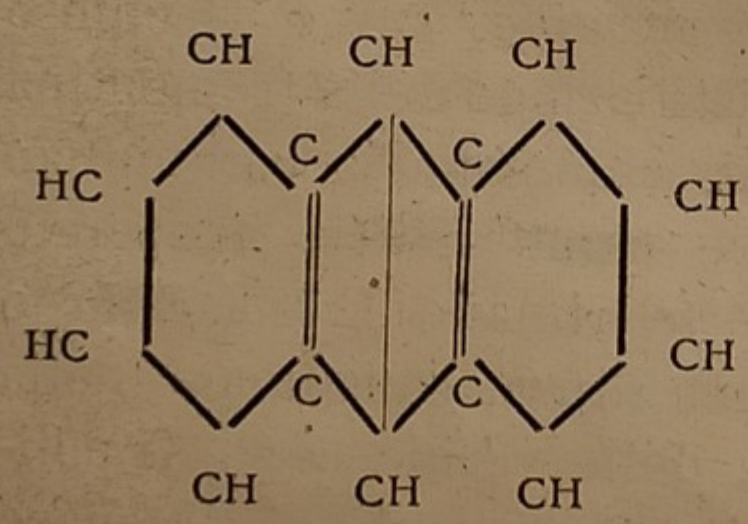
I derivati alcolici e chetonici dei terpeni sono raggruppati sotto il nome generico di CANFORE e si presentano di solito allo stato solido, cristallino, con odore caratteristico; si trovano anche esse in alcune piante. Ricordiamo ad es. il *mentolo* $C_{10} H_{19}$. OH alcol secondario contenuto nell'essenza di *mentha piperita* e adoperato in medicina come antisettico; la *canfora ordinaria*

$C_{10} H_{16} O$, derivato chetonico bianco cristallino estratto dal *laurus camphora* e adoperato in medicina e nella fabbricazione del celluloide.

Nuclei benzenici condensati. — Si conoscono parecchi idrocarburi contenenti un nucleo formato da due o più anelli benzenici legati fra loro per una o più valenze; essi hanno le proprietà fondamentali del nucleo del benzene. Più importanti sono la naftalina e l'antracene che si riscontrano nel catrame del carbon fossile. La NAFTALINA $C_{10}H_8$ contiene due nuclei benzenici legati fra loro mediante due atomi di carbonio in posizione orto, come nello schema qui indicato. Forma squame bianche, lucenti, che fondono a 80° e bollono a 218°; volatilizza anche alla temperatura ordinaria. Si adopera per preparare sostanze coloranti, vernici e come antisettico. Oltre ai casi di isomeria già studiati, si possono avere i *derivati* α quando i gruppi sostituiti occupano la posizione 1 o 4 o 5 o 8 e *derivati* β quando questi gruppi si trovano nelle posizioni 2 o 3 o 6 o 7.



Dalla naftalina per azione di acido nitrico si ottiene l'*α-nitronaftalina* $C_{10} H_7 NO_2$ la quale per riduzione si trasforma nell'*α-naftilamina* $C_{10} H_7 NH_2$ adoperata come materia prima per la preparazione di sostanze coloranti.



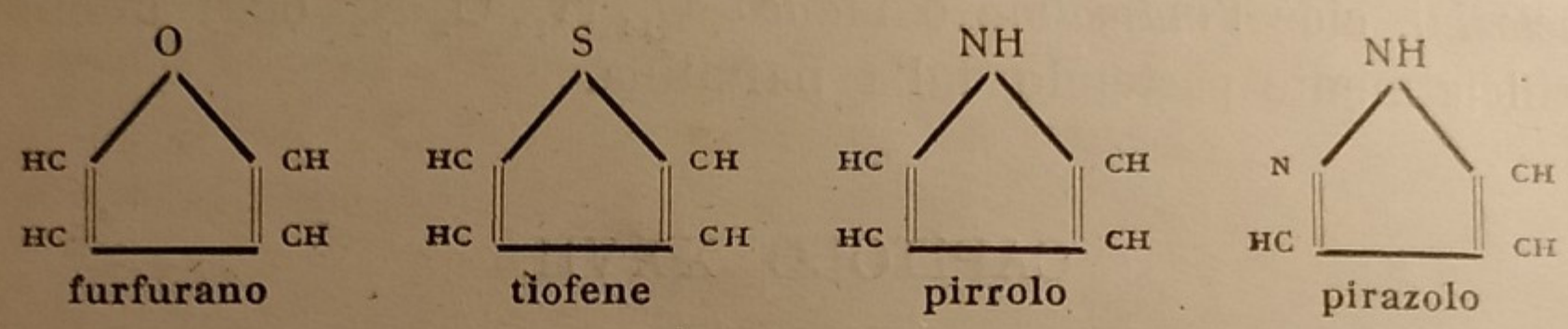
I fenoli della naftalina prendono il nome di *naftoli* e conosciamo l'α e il β-*naftolo* $C_{10} H_7 . OH$ entrambi adoperati in medicina. D'altronde i derivati della naftalina corrispondono a quelli del benzene.

L'ANTRACENE $C_{14} H_{10}$ contiene tre nuclei benzenici condensati fra loro come nello schema qui unito; si presenta in tavole monocliniche incolore, fonde a 213° e bolle a 351°. Per ossidazione fornisce l'*antrachinone* $C_{14} H_8 O_2$ che ulteriormente ossidato dà il *diossiantrachinone* o *alizarina* $C_{14} H_8 O_4$ sostanza colorante rossa contenuta nelle radici della *rubbia tinctorum*, ma oggi preparata artificialmente.

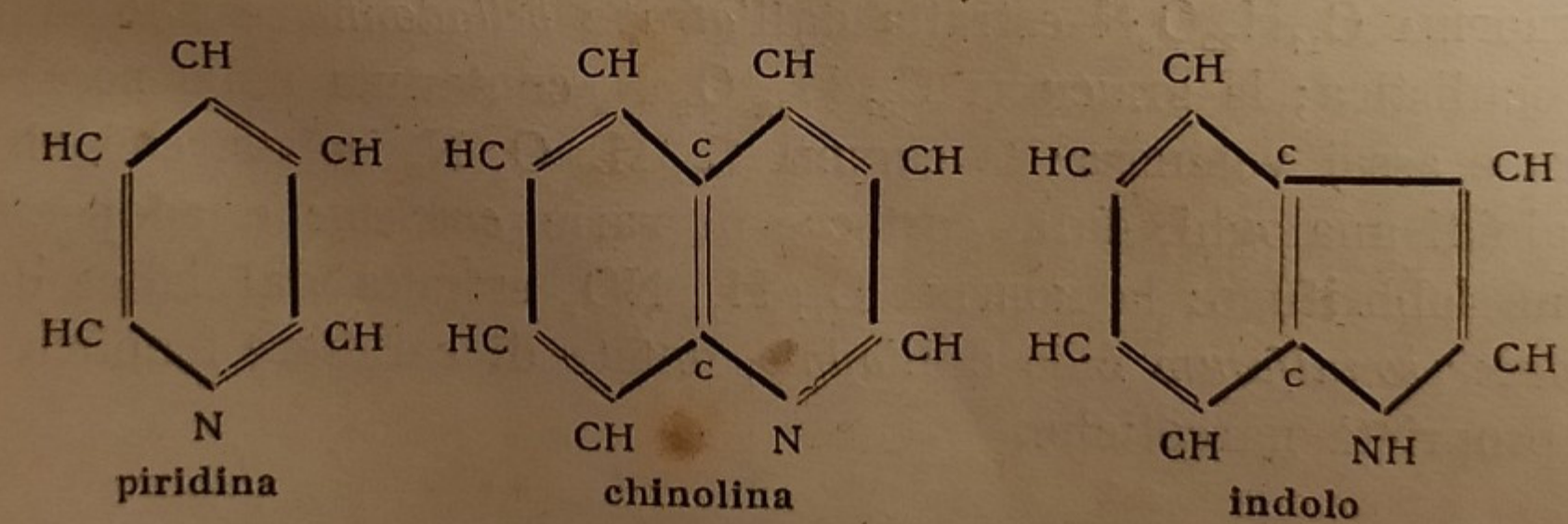
CAPITOLO XXVI.

Composti eterociclici.

Racchiudono un anello formato da atomi eterogenei, cioè da atomi di carbonio uniti ad atomi di altri elementi, quali l'ossigeno, lo zolfo, l'azoto, ecc. Fra quelli contenenti un anello pentagonale ricordiamo il furfurano, il tiofene, il pirrolo e il



pirazolo. Il FURFURANO C_4H_4O è contenuto nel catrame del legno di pino e la sua aldeide, cioè l'*aldeide furfurica* o *furfurolo* $C_6H_3(COH)O$ si forma come olio di odore aromatico nella fermentazione alcolica. Il TIOFENE C_4H_4S molto simile al benzene, si trova nel catrame di carbon fossile e costituisce un liquido incoloro, che bolle a 84° C. Il PIRROLO C_4H_4NH è contenuto nell'*olio animale di Dippel*, liquido oleoso ottenuto distillando le ossa; l'idrogeno del gruppo imidico $=NH$ è sostituibile dai metalli. Il PIRAZOLO



$C_3H_3N.NH$ contiene due atomi di azoto nel nucleo, in posizione orto; un suo derivato importante è l'*antipirina* usata in medicina come antipiretico.

La PIRIDINA C_5H_5N contiene un anello esagonale simile a quello del benzene salvo che al posto di un gruppo $\equiv CH$ contiene un atomo di azoto trivalente; è un liquido d'odore sgradevole che si estrae dall'olio animale di Dippel o dal catrame

di carbone fossile e serve a denaturare l'alcol. La CHINOLINA C_9H_7N è formata da un nucleo simile a quello della naftalina in cui però un atomo di azoto sostituisce un gruppo $\equiv CH$; si trova anch'essa nell'olio animale di Dippel e parecchi suoi derivati sono sostanze coloranti.

Fra gli altri composti eterociclici principali, ricordiamo ancora l'INDOLO C_8H_7N che proviene dalla condensazione di una molecola di benzene e una di pirrolo. Un suo derivato è la sostanza colorante azzurra contenuta nelle foglie dell' indaco *(indigotifera tinctoria)*, cioè l'*indigotina* o *indaco* $C_{16}H_{10}O_2N_2$, oggi ottenuta artificialmente partendo dalla naftalina.

CAPITOLO XXVII.

Sostanze non classificate.

Alcaloidi. — Sono sostanze azotate contenute in diversi vegetali e caratterizzate dall'aver proprietà basiche, sapore generalmente amaro, proprietà medicamentose e talvolta venefiche. Vengono precipitate dalle loro soluzioni mediante tannino, acido cloroplatinico; sono derivati della chinolina e della piridina. Possono essere prive di ossigeno come la NICOTINA $C_{10}H_{14}N_2$ contenuta nel tabacco, oppure contenere ossigeno come ad esempio l'ATROPINA $C_{17}H_{23}O_3N$ estratta dall'*atropa belladonna* e adoperata in oculistica; la STRICNINA $C_{21}H_{22}O_2N_2$ contenuta nella *noce vomica* e assai velenosa; la CHININA $C_{20}H_{24}O_2N_2$ isolata, con altri alcaloidi analoghi, dalle cortecce di varie *cinchone* e adoperata come febbrifugo; la MORFINA $C_{17}H_{19}NO_3$ estratta dal latice del *papaver sonniferum* cioè dall'*oppio*, dotata di carattere fenolico e di proprietà narcotiche.

Glucosidi. — Sono sostanze comuni nel regno vegetale, che per idrolisi forniscono un pentoso o un esoso oltre a composti contenenti ossidrili o gruppi aldeidici e appartenenti alla serie aromatica. Alcune si possono considerare come eteri dei pentosi e degli esosi. Ricordiamo fra esse l'AMIGDALINA $C_{20}H_{27}NO_{11}$ contenuta nelle mandorle amare del pesco, la quale per saponificazione fornisce destrosio, acido cianidrico e aldeide benzoica la SALICINA $C_{13}H_{18}O_7$ contenuta nella corteccia del salice.

Resine. — Sono da taluni considerate come prodotti di ossidazione dei terpeni e si dividono in: *balsami* se fluide e contengono delle essenze (*); *gommo-resine* se mescolate a gomme o a mucillagini; *resine vere* se solide, amorfe, lucenti. Sono contenute in alcune piante e si considerano come miscele di acidi o di anidridi; si sciolgono infatti negli alcali dando i *resinati* o *saponi di resina*. Ricordiamo fra le resine la *colofonia* (v. a pag. 255), il *copale*, *l'ambra*, *la gommalacca*, *il balsamo del Tolù*, ecc. Vengono adoperate nella fabbricazione delle vernici sciogliendole in opportuni solventi, come alcol, olio di lino cotto, ecc.

Proteine. — Chiamate pure *sostanze proteiche* o *albuminoidi* sono sostanze a costituzione complessa che formano il protoplasma delle cellule animali e vegetali; il loro ufficio biologico è quindi legato alle manifestazioni della vita. Contengono C, H, O e N, sovente S e P, più raramente Fe, Mn, Cu e altri metalli. Non è ancora nota la loro struttura molecolare, nella quale si debbono trovare uniti parecchi resti di amidoacidi grassi con un anello eterociclico; per idrolisi profonda forniscono un gran numero di amidoacidi dalla cui unione E. Fischer è riuscito a preparare sinteticamente alcune proteine molto semplici. Le sostanze proteiche sono generalmente bianche, insipide, inodore, sovente solubili in acqua dando soluzioni colloidali; da queste vengono precipitate sotto forma di coagulo mediante il riscaldamento o per aggiunta di alcol, di acidi o di alcuni sali. Sotto l'azione del calore si decompongono in gas di varia natura, dall'odore di corno bruciato, lasciando come residuo un carbone nero, poroso. Putrefano facilmente (**).

Le proteine vengono divise in molti gruppi, di cui i principali sono:

1) Albumine, ricche di zolfo, solubili in acqua, coagulate dal

---

(*) Si chiamano *essenze* od *oli essenziali* le sostanze volatili, insolubili in acqua, con odore più o meno acuto che si estraggono da alcune piante per distillazione; contengono terpeni, canfore ed altri composti. Lasciano sulla carta una macchia d'apparenza oleosa, ma non persistente.

(**) Con il nome di *putrefazione* o *fermentazione putrida* si indica un complesso di decomposizioni delle proteine, le quali vengono trasformate in un gran numero di altre sostanze più semplici, di cui molte sono velenose: H, NH_3, CO_2, H_2S acidi grassi, amine, fenoli, indolo, ecc.

calore, come la *ovoalbumina* dell'albume d'ovo, la *sieroalbumina* del sangue, la *lattalbumina* del latte, la *faseolina* dei semi di fagiolo.

2) Globuline, meno ricche di zolfo delle precedenti, insolubili in acqua, come il *fibrinogeno* del sangue, la *lattoglobulina* del latte.

3) Nucleoproteine, contenenti fosforo e dotate di carattere acido, per cui si sciolgono negli alcali, ad es. la *caseina* del latte, la *vitellina* del tuorlo d' ova.

4) Albumoidi o *collageni* ricche di zolfo, non coagulabili dal calore, così l'*osseina* contenuta nelle ossa, trasformata dall'acqua bollente in *gelatina* o *colla animale,* la cui soluzione acquosa ha proprietà collanti.

5) Proteidi, formate da una proteina semplice combinata con una sostanza di natura non proteica (acido nucleinico, carboidrati, ecc.); ad es. la *citoglobina*, l'*emoglobina* del sangue.

6) Derivati delle proteine, provenienti dalle proteine dei gruppi precedenti per idrolisi più o meno profonda provocata da reattivi chimici o da enzimi proteasi; così le *albumosi* e i *peptoni*, solubili nell'acqua, non coagulati dal calore e considerati come polipeptidi molto complessi.

7) Enzimi, contenute nelle cellule animali e vegetali e capaci di provocare delle reazioni chimiche (fermentazioni) comportandosi da catalizzatori (vedi a pag. 226).

8) Tossialbumine, sostanze tossiche contenute in alcuni animali (sangue di anguilla, veleno della vipera) o formatesi nella putrefazione delle proteine oppure elaborate da alcuni batteri.

INDICE ALFABETICO

Acciaio . . . . . *Pag.* 196
Acetilene . . . . . » 222
Acetone . . . . . » 230
Acidi inorganici . » 54-88
» organici . . » 236
» polibasici . . » 102
» politionici . » 103
» silicici . . . » 148
Acido acetico. . . » 237
» antimonico . » 134
» arsenico . . » 131
» benzensolforico » 250
» benzoico . . » 254
» bicromico. . » 192
» borico . . . » 136
» bromidrico . » 93
» butirrico . . » 238
» carbamidico . » 247
» carbolico . . » 253
» carbonico. . 143-247
» cianico. . . » 247
» cianidrico. . » 245
» citrico . . . » 241
» clorico. . . » 91
» cloridrico. . » 86
» cloroaurico . » 171
» cloroplatinico » 203
» cromico . . » 192
Acido disolforico . *Pag.* 110
» fenico . . . » 253
» ferricianidrico » 246
» ferrico . . . » 201
» ferrocianidrico » 246
» fluoridrico . » 83
» fluosilicico . » 147
» formico . . » 237
» fosforico . . » 127
» fosforoso . . » 126
» gallico . . . » 255
» glicolico . . » 240
» iodidrico . . » 94
» ipocloroso . » 89
» ipofosforoso . » 126
» lattico . . . » 240
» malico . . . » 240
» metantimonico » 134
» metafosforico » 127
» metastannico » 188
» nitrico . . . » 119
» nitroso . . . » 118
» oleico . . . » 239
» ortopiombico » 190
» ossalico . . » 239
» percarbonico. » 143
» perclorico. . » 91
» percromico . » 192

Acido permanganico *Pag.* 194
» persolforico . » 111
» picrico . . . » 253
» pirofosforico. » 128
» pirogallico . » 253
» prussico . . » 245
» salicilico . . » 254
» silicico. . . » 148
» solfidrico . . » 99
» solfocianico . » 247
» solforico . . » 107
» solforoso . . » 105
» stearico . . » 238
» tannico . . » 255
» tartarico . . » 240
» tetraborico . » 137
» tiosolforico . » 110
» urico . . . » 248
Acqua . . . . . » 77
» di calce . . » 173
» ossigenata . » 81
» ragia . . . » 255
» regia . . . » 121
Affinità chimica . » 25
Albumina. . . . » 259
Albuminoidi . . . » 259
Alcaloidi . . . . » 258
Alcol amilico . . » 227
» assoluto . . » 226
» etilico . . . » 226
» metilico . . » 225
» propilico . . » 227
Alcoli aromatici. . » 254
» grassi . . . » 223
Aldeide acetica . . » 229
» benzoica . » 254
» etilica . . » 229
„ formica . » 229
» salicilica . » 254
Aldeidi aromatiche *Pag.* 254
Aldeidi grasse . . » 228
Alizarina . . . . » 256
Allotropia . . . . » 73
Allume di cromo . » 192
» » rocca . » 184
Allumina . . . . » 183
Alluminio. . . . » 183
Alogeni. . . . . » 82
Alpacca. . . . . » 168
Amalgame . . . » 151
Amidi . . . . . » 242
Amido . . . . . » 233
Amidoacidi . . . » 242
Amidoazocomposti. » 252
Amidobenzene . » 251
Amine . . . . . » 235
Ammoniaca . . . » 115
Ammonio . . . . » 166
Analisi elementare » 212
» spettrale . » 197
Anidride antimonica » 134
» arsenica . » 131
» arseniosa. » 131
» borica. . » 136
» carbonica » 142
» cromica . » 192
» fosforica. » 126
» ipoclorosa » 89
» nitrica . » 119
» nitrosa . » 118
» silicica . » 147
» solforica. » 106
» solforosa. » 104
» stannica . » 188
Anidridi organiche » 243
Anidridi inorg. . . » 56-89
Anilina. . . . . » 251
Anioni . . . . . » 49

Antimonile . . . *Pag.* 134
Antimonio . . . » 132
Antracene . . . . „ 256
Argento . . . . . „ 169
Argo. . . . . „ 204
Aria atmosferica . „ 113
Arrhenius (teoria di) „ 50
Arsenico . . . . . „ 129
Arsina 129-236
Atomo . . . . . „ 24
Attinio . . . . . „ 210
Avogadro (ipotesi di) „ 41
Azione catalitica . „ 74
» fotochimica „ 170
Azocomposti . . . „ 251
Azoto . . . . . „ 112
Azoturo di boro . „ 137
» di alluminio „ 184
Azzurro di Prussia „ 246
» di Turnbull „ 246

Balsami . . . . *Pag.* 259
Bario . . . . . „ 176
Barite caustica . . „ 177
Basi . . . . . „ 50
Benzene . . . . . „ 250
Benzina . . . . . „ 218
Biacca . . . . . „ 190
Bicarbonato di calcio „ 175
id. di potassio „ 160
id. di sodio „ 165
Bicromati . . . . „ 192
Biossido di carbonio „ 142
» di piombo „ 190
» di stagno. „ 188
Bismuto . . . . „ 186
Bleu di Prussia. . „ 246
» di Turnbull . „ 246
Borace . . . . . „ 166

Boro. . . . . *Pag.* 135
Brevio . . . . . „ 209
Bromo . . . . . „ 92
Bromuro di argento „ 170
Bronzo . . . . . „ 168
Burro . . . . . „ 244
» di antimonio. „ 133
» di stagno . . „ 188
Butano . . . . . „ 221
Butilene . . . . „ 222

Cadmio. . . . . *Pag.* 181
Caffeina . . . . . „ 248
Calamina . . . . „ 180
Calce idraulica . . „ 185
» spenta. . . „ 173
» viva . . . „ 172
Calcio . . . . . „ 172
Calciocianamide. . „ 176
Calomelano . . . „ 182
Calore atomico . . „ 61
Candele . . . . „ 239
Canfora. . . . . „ 255
Caolino. . . . . „ 185
Caramello. . . . „ 231
Carboidrati . . . „ 233
Carbonato di bario „ 177
» di calcio „ 174
» di ferro „ 200
» di magnesio „ 179
» di piombo „ 190
» di potassio „ 160
» di sodio „ 163
Carbone . . . . „ 139
Carbonio . . . . „ 138
Carborondum . . „ 149
Carbossile. . . . „ 236
Carburi di idrogeno „ 218
Carburo di calcio . „ 175

Carburo di ferro . *Pag.* 199
Carburo di silicio . „ 149
Caseina. . . . . „ 260
Catalisi. . . . . „ 74
Cationi . . . . . „ 49
Catrame . . . . „ 249
Caucciù . . . . „ 255
Celluloide. . . . „ 255
Cellulosio . . . . „ 234
Cementite . . . . „ 199
Cemento . . . . „ 185
Cerio . . . . . „ 185
Cesio . . . . . „ 158
Chetoni aromatici . „ 254
» grassi . . „ 229
Chinina . . . . „ 258
Chinolina . . . . „ 258
Cianogeno. . . . „ 245
Cianuri. . . . . „ 246
Cinabro. . . . . „ 182
Classificazione degli elementi . . „ 62
id. dei metalli . . „ 158
id. dei metalloidi. „ 73
id. dei composti organici . . . „ 217
Cloralio. . . . . „ 229
Clorato di potassio „ 161
Cloro . . . . . „ 84
Cloroformio . . . „ 223
Cloruri acidi. . . „ 243
Cloruro di ammonio „ 166
„ di antimonio „ 133
„ d'argento . „ 170
„ d'arsenico . „ 130
„ d'azoto . . „ 117
„ di bario . „ 177
„ di calcio . „ 176
„ di carbonile „ 143
Cloruro di cobalto . *Pag.* 202
„ di ferro . „ 200
„ di fosforo . „ 126
„ di magnesio „ 178
„ di mangan. „ 194
„ mercurico. „ 182
„ mercuroso. „ 181
„ di nitrosile „ 121
„ d'oro . . „ 171
„ di piombo. „ 190
„ di platino. „ 203
„ di potassio „ 161
„ di sodio . „ 162
„ di stagno . „ 180
„ di zinco . „ 180
„ di zolfo. . „ 103
Cobalto. . . . . „ 202
Coke. . . . . „ 139
Colcotar. . . . „ 200
Collodio . . . . „ 244
Colloidi. . . . . „ 148
Colofonia 255-259
Combinazioni . . „ 20
Combustione. . . „ 144
Cotone fulminante „ 244
Cremortartaro . . „ 241
Criometria . . . „ 46
Cripto . . . . . „ 204
Cromo . . . . . „ 191

Dalton (legge di) . *Pag.* 32
Destrina . . . . „ 233
Diamante . . . . „ 138
Diazoamidocomposti „ 252
Diazocomposti . . „ 252
Diffusione dei gas. „ 40
Dinamite . . . . „ 244
Dissoc. elettrolitica „ 50
„ dei sali . . „ 156

Dissoc. termica . . *Pag.* 44

Ebulliometria . . „ 47
Elementi . . . . „ 22
Elettrolisi . . . . „ 49
Elettroni . . . . „ 52
Elio 204-210
Enzimi 226-260
Equazioni chimiche „ 28
Equilibrio chimico „ 100
Esano . . . . . „ 221
Esosi . . . . . „ 231
Essenza di mandorle amare . . . „ 254
id. di mirbano . . „ 250
id. di trementina . „ 255
Essenze. . . . . „ 259
Esteri . . . . . „ 243
Etano . . . . . „ 221
Etere etilico . . . „ 234
„ solforico . . „ 234
Eteri alcolici. . . „ 234
„ composti . . „ 243
Etilene . . . . . „ 221
Eudiometro . . . „ 80

Fenilamina . . . *Pag.* 251
Fenoli . . . . . „ 252
Fenolo . . . . . „ 253
Fenomeni . . . . „ 18
Fermentaz. acetica . „ 227
„ alcolica „ 226
„ butirrica „ 238
„ lattica . „ 240
„ putrida. „ 259
Fermentazioni . . „ 226
Fermenti . . . . „ 226
Ferrato potassico . „ 201
Ferricianuro di potassio . . . *Pag.* 246
Ferrite . . . . . „ 199
Ferro . . . . . „ 195
Ferro galvanizzato. „ 180
Ferrocianuro di potassio . . . „ 246
Fiamma . . . . „ 145
Fluoro . . . . . „ 82
Fluoruro di silicio „ 147
Formaldeide . . . „ 229
Formalina. . . . „ 229
Formole chimiche „ 28
Forza degli acidi . „ 88
Fosfati di calcio . „ 174
Fosfina . . . . . „ 125
Fosfonio . . . . „ 126
Fosforo. . . . . „ 122
„ giallo. . . „ 123
„ rosso . . . „ 123
Fosfuro di calcio . „ 125
Fulmicotone . . . „ 244

Galattosio . . . . *Pag.* 231
Galena . . . . . „ 189
Gas d'acqua . . . „ 141
„ illuminante . „ 219
„ delle paludi . „ 219
„ povero . . . „ 146
Gay-Lussac (legge di) „ 41
Gelatina . . . . „ 260
Germanio . . . . „ 137
Gesso cotto . . . „ 173
„ morto . . . „ 174
Ghisa . . . . . „ 196
Glicerina . . . . „ 228
Gliceridi . . . . „ 244
Glicoli . . . . . „ 227
Glucinio . . . . „ 178

Glucosidi . . . . . *Pag.* 258
Glucosio . . . . . „ 231
Gomma arabica . „ 234
Gomme. . . . . „ 234
Gommoresine . . „ 259
Grafite . . . . . „ 138
Grisou . . . . . „ 220

Henry (legge di) . *Pag.* 143
Hess (legge di) . . „ 140

Idracidi. . . . . *Pag.* 56
Idrati di carbonio . „ 233
„ metallici . . „ 55-152
„ di alluminio „ 184
„ di ammonio „ 166
„ di antimonio „ 134
„ di bario . . „ 177
„ di bismuto . „ 186
„ di calcio . . „ 173
„ di cromo. . „ 191
„ ferroso . . „ 200
„ ferrico. . . „ 200
„ di litio . . . „ 159
„ di magnesio . „ 178
„ di manganese „ 194
„ di nichel. . „ 201
„ di piombo . „ 190
„ di potassio . „ 159
„ di rame . . „ 169
„ di sodio . . „ 162
„ stannico . . „ 188
„ stannoso . . „ 187
Idrazina . . . . „ 115
Idrazine 236-252
Idrocarburi. . . „ 218
„ acetilenici „ 222
„ aromatici „ 249
„ etilenici. „ 221
Idrocarburi olefinici *Pag.* 221
„ saturi. „ 218
Idrochinone . . . „ 253
Idrogeno . . . . „ 68
Idrog. antimoniato „ 133
„ arsenicale „ 129
„ fosforato . „ 125
„ siliciato . „ 147
„ solforato . „ 99
Idrolisi . . . . . „ 156
Idrossilamina. . . „ 236
Indaco . . . . . „ 258
Indolo . . . . . „ 258
Iodo. . . . . „ 93
Iodoformio . . . „ 223
Ioduro d'argento . „ 170
„ di fosfonio. „ 126
„ di mercurio „ 182
Ioni . . . . . „ 49
Ipoazotide. . . . „ 119
Ipocloride. . . . „ 90
Ipoclorito di potassio „ 90
„ di calcio „ 173
„ di sodio. „ 163
Ipotesi atomica . . „ 23
„ di Avogadro „ 41
„ di Prout . „ 62-210
Isomeria . . . . „ 214
Iridio . . . . . „ 203
Isomerizzazione . . „ 247
Isomorfismo . . . „ 61

Lantanio . . . . *Pag.* 185
Lattosio. . . . . „ 233
Lavoisier (legge di) „ 26
Legge dei volumi „ 41
Legge della conservazione del peso „ 26

Legge delle proporzioni costanti . *Pag.* 30
Legge delle proporzioni multiple . „ 31
Legge di Ampère . „ 42
„ di Avogadro „ 42
„ di Boyle . . „ 39
„ di Cannizzaro „ 59
„ di Guldberg e Waale . „ 101
„ di Henry . . „ 143
„ di Hess . . „ 140
„ di Ostwald . „ 91
„ di Proust . . „ 30
„ di Dulong e Petit . . „ 60
„ di Mitscherlich „ 61
„ di Wan t' Hoff „ 46-101
Leghe 150-186
Levulosio . . . . „ 231
Litantrace . . . . „ 139
Litargirio . . . . „ 190
Litio . . . . . „ 158

Magnalio . . . . *Pag.* 178
Magnesia . . . . „ 178
„ alba . . „ 179
Magnesio . . . . „ 178
Maltosio . . . . „ 233
Manganati . . . . „ 194
Manganese . . . „ 193
Mannite . . . . „ 228
Massa attiva . . . „ 101
Massicot . . . . „ 189
Materia . . . . „ 17
Mercurio . . . . „ 181
Mesotorio . . . . „ 209
Metalli . . . . . „ 150
Metalli alcalini . . „ 158
Metalli alcalino terrosi . . *Pag.* 172
Metallina . . . . „ 201
Metalloidi . . . . „ 73
Metallurgia . . . „ 151
Metano . . . . . „ 219
Minio . . . . . „ 190
Miscela . . . . . „ 19
„ tonante . . „ 71
Miscuglio . . . . „ 19
Molecole . . . . „ 24
Molibdeno . . . . „ 193

Nafta . . . . . *Pag.* 218
Naftalina . . . . „ 256
Naftoli . . . . . „ 256
Neo . . . . . „ 204
Nero animale . . „ 139
„ di platino . . „ 203
„ fumo . . . „ 139
Nichel . . . . . „ 201
Nicheltetracarbonile „ 201
Niton . . . . . „ 209
Nitrato di ammonio „ 166
„ di argento . „ 170
„ di bismuto . „ 186
„ di calcio . „ 176
„ di potassio . „ 160
„ di mercurio „ 182
„ di sodio . . „ 165
Nitrito sodico . . „ 165
Nitrito del Cile . „ 165
Nitrobenzene . . . „ 250
Nitroglicerina . . „ 244

Olefine . . . . . *Pag.* 221
Oli . . . . . „ 244
Oli essenziali . . „ 259
Olio di vetriolo . . „ 110

Omologia . . . . *Pag.* 221
Oro . . . . . „ 171
Ossiacidi aromatici „ 254
„ grassi. . „ 239
„ inorganici „ 56
Ossicloruro di antimonio . „ 133
Ossicloruro di carbonio . . „ 143
Ossicloruro di fosforo . . „ 128
Ossidazione . . . „ 76-200
Ossidi . . . . . „ 56-75
Ossido di alluminio „ 183
„ di antimonio „ 134
„ di azoto . . „ 118
„ di bario . . „ 177
„ di calcio. . „ 172
„ di carbonio „ 141
„ di cromo . „ 191
„ di ferro . . „ 200
„ di magnesio „ 178
„ di manganese „ 194
„ di mercurio „ 182
„ di nichel . „ 201
„ di piombo . „ 189
„ di rame . . „ 189
„ di stagno . „ 188
„ di torio . . „ 209
„ di zinco . . „ 180
Ossidrile . . . . „ 54
Ossidulo d'azoto . „ 117
Ossigeno . . . . „ 73
Ottone . . . . . „ 168
Ozocherite. . . . „ 218
Ozono . . . . . „ 76

Palladio . . . . *Pag.* 203
Paraffine . . . . „ 218
Pentacloruro di antimonio . *Pag.* 133
Pentacl. di fosforo „ 126
Pentano . . . . „ 221
Pentasolfuro di antimonio . „ 135
Pentasolfuro di arsenico . . „ 131
Perclorato di pot.sio „ 91
Perfosfato di calcio „ 174
Perle al borace . „ 166
Permanganati . . „ 195
Perossido di bario . „ 177
„ di idrogeno „ 81
„ di mangan. „ 194
„ di piombo „ 190
„ di sodio . „ 162
Persolfuro d'idrogeno „ 103
Peso atomico . . „ 24-59
„ molecolare . „ 24-43
Petrolio . . . . „ 218
Piombo. . . . . „ 189
Piridina . . . . „ 257
Pirogallolo . . . „ 253
Pirolusite . . . . „ 194
Pirrolo . . . . . „ 257
Platino . . . . . „ 203
Polimeri . . . . „ 106
Polonio. . . . . „ 208
Polvere da sparo . „ 161
Porcellana . . . „ 185
Potassa . . . . . „ 160
„ caustica . . „ 159
Potassio . . . . „ 159
Pressione dei gas . „ 39
„ osmotica „ 45
Problemi stechiometrici . . „ 32
Processo Bessemer „ 197

Processo Birkeland e Eyde . . *Pag.* 120
„ Castner . „ 162
„ catalitico . „ 109
„ Deacon . „ 85
„ Gossage . „ 162
„ Haber . . „ 115
„ Leblanc . „ 163
„ Ostwald . „ 121
„ Solvay . „ 164
Processo Thomas-Gilchrist „ 198
„ Siemens-Forest . „ 171
Proteine . . . . „ 259
Protossido di piombo „ 189
Prussiato giallo . . „ 246
„ rosso . . „ 246
Pudellazione . . . „ 197
Putrefazione . . . „ 259

Radicali acidi . . *Pag.* 57
„ alcolici . „ 224
„ fenolici . „ 251
Radioattività . . . „ 205
Radio . . . . . „ 209
Raffinosio . . . . „ 233
Rame . . . . . „ 167
Reazione . . . . „ 19
Resine . . . . . „ 259
Resto acido . . . „ 57
Riduzione . . . „ 72-200

Saccarosio. . . . *Pag.* 231
Salda d'amido . . „ 233
Sale ammoniaco . „ 166
„ da cucina . . „ 162
„ di Glauber. . „ 165
„ inglese . . . „ 179

Sali . . . . . *Pag.* 54
„ acidi . . . . „ 102
„ basici . . . . „ 102
„ complessi . . „ 150
„ doppi . . . . „ 179
„ neutri. . . . „ 102
Saponi . . . . . „ 245
Saponificazione . . „ 243
Scorie Thomas . . 174-198
Selenio . . . . . „ 111
Silicati di alluminio „ 185
„ di calcio . . „ 175
„ di potassio . „ 161
„ di sodio . . „ 166
Silice . . . . . „ 147
Silicio . . . . . „ 146
Simboli chimici . „ 27
Sintesi . . . . . „ 21
Soda caustica . . „ 162
„ all'ammoniaca „ 164
Sodio . . . . . „ 161
Solfato di alluminio „ 184
„ di ammonio „ 166
„ di bario. . „ 177
„ di calcio . „ 192
„ di cromo . „ 192
„ di ferro. . „ 200
„ di magnesio „ 179
„ di potassio. „ 161
„ di rame . „ 169
„ di sodio. . „ 165
Solfiti . . . . . „ 106
Solfo . . . . . „ 95
Solfoacidi . . . . „ 132
Solfoanidridi . . . „ 132
Solfocianati . . . „ 247
Solfosali . . . . „ 132
Solfocarbonati . . „ 144
Solfuro di antimonio „ 135

Solfuro di arsenico *Pag.* 131
„ di carbonio „ 144
„ di fosforo . „ 128
„ di mercurio „ 182
„ di zinco . „ 180
Solubilità dei gas . „ 143
Soluzione . . . . „ 78
Soluzioni colloidali „ 148
„ sature . „ 79
„ solide . „ 150
Sostanze albuminoidi „ 259
Sostanze composte „ 23
„ semplici. „ 22
Spettro di emissione „ 197
Spirito di legno. . „ 225
„ di vino . . „ 226
Spugna di platino „ 203
Stagno . . . . . „ 187
Stati di aggregazione „ 36
Stato allotropico . „ 73
„ di equilibrio. „ 101
Stearina . . . . „ 245
Stereoisomeria . . „ 240
Sublimato corrosivo „ 182
Sublimazione . . „ 38
Superfosfato di calcio „ 174

Tannino . . . . *Pag.* 255
Tartaro emetico . . „ 134
Teoria atomica . . „ 24
Tellurio . . . . „ 111
Termochimica . . „ 58
Terpeni . . . . „ 255
Tetracloruro di piombo 190
„ di platino 203
Tioacidi . . . . „ 239
Tioalcoli . . . . „ 228
Tioeteri. . . . . *Pag.* 235
Tiofene. . . . . „ 257
Tiosolfato sodico . „ 165
Toluene . . . . „ 250
Torio . . . . . „ 209
Trementina . . . „ 255
Trinitrofenolo . . „ 253
Trinitroglicerina . „ 244
Trisolfuro di antim. „ 135
„ di arsenico „ 131
„ di bismuto „ 186
„ di fosforo „ 128

Uranio . . . . . *Pag.* 208
Urea. . . . . „ 247

Valenza degli elementi. . „ 52-202
Valenza degli ioni „ 53
Vaselina . . . . „ 218
Vetro . . . . . „ 175
Vetro solubile . . 161-166

Xeno . . . . . *Pag.* 204
Xilene . . . . . „ 250

Zincati . . . . . „ 180
Zinco . . . . . „ 179
Zolfo . . . . . „ 95
Zucchero di barbabietola . „ 231
Zucchero di canna „ 231
„ di frutta. „ 231
„ di latte . „ 233
„ di uva . „ 231
„ invertito „ 231

" 257
" 165
" 250
" 209
" 255
" 253
" 244
" 135
o " 131
to " 186
o " 128

. Pag. 208
. " 247

le-
. " 52-202
oni " 53
. . " 218
. . " 175
. . 161-166

. . Pag. 204
. . " 250

180
. . " 179
. . " 95
. . "

barba-
ola . " 231
canna " 231
rutta . " 233
atte . " 231
iva . " 231
rtito "

Presso le Librerie G. B. PARAVIA & C.

TORINO - MILANO - FIRENZE - ROMA - NAPOLI - PALERMO

DELLO STESSO AUTORE:

ELEMENTI DI CHIMICA ANALITICA QUALITATIVA - *Un vol. in-8 di pag. XI-260, con 15 figure* . . . . . L. 12 —

Bruni A. C. — Compendio di anatomia ginnastica, con tavole e illustraz. a col. ed in nero. Prefaz. del Dott. Prof. G. Monti „ 22 —

Craveri M. — Elementi di fisica e chimica per il 1° anno del Liceo classico, con figure nel testo . . . . . „ 8 —

Fabbro T. e **Marco** F. - Nozioni di Fisico Chimica, Storia naturale ed igiene per le Scuole complementari e normali - 6 volumi in-8, con molte illustrazioni:

Volume I, per la 1ª classe complementare . . . . . „ 2 40
» II, per la 2ª classe id. . . . . „ 1 80
» III, per la 3ª classe id. . . . . „ 2 —
» IV, per la 1ª classe normale . . . . . „ 4 50
» V, per la 2ª classe id. . . . . „ 12 —
» VI, per la 3ª classe id. . . . . „ 9 —

Foà Z. M. — Saggi chimici elementari sulla genuinità delle merci, con 4 tavole fuori testo. Un vol. legato in tela . . . . . „ 8 —

Marco F. — Nozioni di cosmografia ad uso specialmente dei Licei. 2ª edizione con una tavola in litografia . . . . . „ 0 80

— Nozioni di chimica ad uso specialmente dei Licei . . . . „ 6 50

Marco F. e **Cattaneo** C. — Elementi di fisica per Licei ed Istituti tecnici. 2 volumi in-8:

Vol. I. — *Meccanica generale - Meccanica dei liquidi - Meccanica dei gas - Acustica;* con 194 figure nel testo, „ 10 —
» II. — *Calore - Meteorologia - Energia raggiante - Elettricità - Magnetismo;* con 256 figure nel testo, „ 5 60

Milani G. — Manuale di scienze naturali e delle loro principali applicazioni ad uso delle scuole normali e tecniche. Edizione accresciuta e migliorata dal Prof. Giulio Milani, con 518 incisioni di cui non poche in cromo-tipografia. 2 vol in-8:

Vol. I. — *Zoologia e Botanica* . . . . . „ 8 —
» II. — *Fisica, Chimica, Mineralogia, Meteorologia e Geografia fisica* . . . . . „ 3 —

Renlow H. — Anatomia dell'occhio umano e dei suoi annessi, descritta su una serie di tavole colorate; traduzione italiana con molte note ed aggiunte del Dott. D. Bocci . . . . . „ 3 —

Schmidt F. — Anatomia della testa dell'uomo, spiegata con tavole clastiche. Traduzione italiana, con note ed aggiunte del Dott. D. Bocci - Un volume in-8 cartonato . . . . . „ 3 —

Scofone D. L. — La mano ed il piede; descrizione anatomica, con l'aggiunta di nozioni di fisiologia ed igiene . . . . . „ 3 —

Villa dott. E. — Il corpo umano, sue funzioni e suoi bisogni. Nozioni pratiche di anatomia, di fisiologia e d'igiene, ad uso specialmente delle scuole normali, con tavole e illustrazioni a colori e in nero intercalate nel testo . . . . . „ 6 —

Prezzo L. 12—